

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION OF RECEIPT OF
RECORD COPY

(PCT Rule 24.2(a))

To:

KAWABI, Kenji
Higashi-ikebukuro Orimoto
Building, 6th floor
9-7, Higashi-iikebukuro 3-chome
Toshima-ku
Tokyo 170-0013
JAPON

| | |
|---|---|
| Date of mailing (day/month/year) 20 July 1999 (20.07.99) | IMPORTANT NOTIFICATION |
| Applicant's or agent's file reference PCT-99-001 | International application No. PCT/JP99/03434 |

The applicant is hereby notified that the International Bureau has received the record copy of the international application as detailed below.

Name(s) of the applicant(s) and State(s) for which they are applicants:

TONEN CORPORATION (for all designated States except US)
NAKASHIMA, Isao et al (for US)

International filing date : 25 June 1999 (25.06.99)

Priority date(s) claimed :

Date of receipt of the record copy by the International Bureau : 09 July 1999 (09.07.99)

List of designated Offices :

EP :AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE
National :CA,SG,US

ATTENTION

The applicant should carefully check the data appearing in this Notification. In case of any discrepancy between these data and the indications in the international application, the applicant should immediately inform the International Bureau.

In addition, the applicant's attention is drawn to the information contained in the Annex, relating to:

- time limits for entry into the national phase
- confirmation of precautionary designations
- requirements regarding priority documents

A copy of this Notification is being sent to the receiving Office and to the International Searching Authority.

| | |
|--|---|
| The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35 | Authorized officer: Y. KUWAHARA  Telephone No. (41-22) 338.83.38 |
|--|---|

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

KAWABI, Kenji
 Higashi-ikebukuro Orimoto
 Building, 6th floor
 9-7, Higashi-iikebukuro 3-chome
 Toshima-ku
 Tokyo 170-0013
 JAPON

| | |
|--|---|
| Date of mailing (day/month/year) 04 January 2001 (04.01.01) | |
| Applicant's or agent's file reference PCT-99-001 | |
| International application No. PCT/JP99/03434 | International filing date (day/month/year) 25 June 1999 (25.06.99) |
| Applicant TONEN CORPORATION et al | |

IMPORTANT NOTICE

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
CA,EP,SG

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 04 January 2001 (04.01.01) under No. WO 01/00754

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

| | |
|--|---|
| The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35 | Authorized officer J. Zahra Telephone No. (41-22) 338.83.38 |
|--|---|

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03434

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C01L1/08, 1/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C01L1/04, 1/08, 1/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1926-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-1999 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-1999 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-1999 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | JP, 11-71586, A (Tonen Corporation), 16 March, 1999 (16.03.99), abstract; claim 1 (Family: none) | 1 |
| Y | JP, 11-35953, A (Tonen Corporation), 09 February, 1999 (09.02.99), abstract; claim 1 (Family: none) | 1 |
| Y | JP, 8-183965, A (Tonen Corporation), 16 July, 1996 (16.07.96), abstract; claim 1 ; Par. Nos. [0010]-[0012] (Family: none) | 1 |
| Y | JP, 7-173474, A (Tonen Corporation), 11 July, 1995 (11.07.95), abstract; claims; Par. No. [0004] (Family: none) | 1 |

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

| | | |
|---|-----|--|
| * Special categories of cited documents: | | |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "T" | later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "X" | document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "Y" | document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | | document member of the same patent family |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | "&" | |

Date of the actual completion of the international search
17 September, 1999 (17.09.99)Date of mailing of the international search report
28 September, 1999 (28.09.99)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ C10L 1/08, 1/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ C10L 1/04, 1/08, 1/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-1999年

日本国登録実用新案公報 1994-1999年

日本国実用新案登録公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| Y | J P, 11-71586, A (東燃株式会社) 16. 3月. 1999 (16. 03. 99) 【要約】、【請求項1】 (ファミリーなし) | 1 |
| Y | J P, 11-35953, A (東燃株式会社) 9. 2月. 1999 (09. 02. 99) 【要約】、【請求項1】 (ファミリーなし) | 1 |
| Y | J P, 8-183965, A (東燃株式会社) 16. 7月. 1996 (16. 07. 96) 【要約】、【請求項1】、段落【0010】～【0012】 (ファミリーなし) | 1 |

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 09. 99

国際調査報告の発送日

28.09.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

平塚 政宏

4V 9041

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

| | | |
|---|---|---|
| Applicant's or agent's file reference PCT-99-001 | FOR FURTHER ACTION | See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416) |
| International application No. PCT/JP99/03434 | International filing date (day/month/year) 25 June 1999 (25.06.99) | Priority date (day/month/year) |
| International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C10L 1/08, 1/14 | | |
| Applicant | TONEN CORPORATION | |

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I Basis of the report
- II Priority
- III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV Lack of unity of invention
- V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI Certain documents cited
- VII Certain defects in the international application
- VIII Certain observations on the international application

| | |
|--|--|
| Date of submission of the demand 17 January 2001 (17.01.01) | Date of completion of this report 30 August 2001 (30.08.2001) |
| Name and mailing address of the IPEA/JP | Authorized officer |
| Facsimile No. | Telephone No. |

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/03434

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

 the international application as originally filed the description:pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

 the claims:pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
_____), filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

 the drawings:pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____ the sequence listing part of the description:pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

 the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)). the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)). the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

 contained in the international application in written form. filed together with the international application in computer readable form. furnished subsequently to this Authority in written form. furnished subsequently to this Authority in computer readable form. The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished. The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.4. The amendments have resulted in the cancellation of: the description, pages _____ the claims, Nos. _____ the drawings, sheets/fig _____5. This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

| | | | |
|-------------------------------|--------|---|-----|
| Novelty (N) | Claims | 1 | YES |
| | Claims | | NO |
| Inventive step (IS) | Claims | | YES |
| | Claims | 1 | NO |
| Industrial applicability (IA) | Claims | 1 | YES |
| | Claims | | NO |

2. Citations and explanations

Document 1: JP, 11-35953, A (Tonen Corp.), 09.02.99

Document 2: JP, 8-225789, A (Jiyomo Technical Research Center KK), 03.09.96

Document 3: JP, 9-194857, A (Jiyomo Technical Research Center KK), 29.07.97

Claim 1

Document 1, cited in the international search report, in Claim 1 discloses a "fuel oil composition for a diesel engine, characterized in that a filter blocking improver at 0.01-0.10 wt% and a lubrication improver at 0.002-0.1 wt% are added to a base oil which satisfies equations (1) and (2) below and has a sulphur content of 0.05 wt% or less.

(a) $0 < A \leq 4.00$ (1)

(In the formula, A is the content of normal paraffins of C₂₀ or higher (wt%) based on the total content of normal paraffins in the base oil.)

(b) $0.04 \leq [B/C] \leq 0.40$ (2)

(In the formula, B is the content of normal paraffins of C_(n+5) (wt%), C is the content of normal paraffins of C_(n) (wt%), and [B/C] is the average value for B/C. n is the integer when the content of normal paraffins of C_(n) or higher is 3.0 wt% of the total

content of normal paraffins in the base oil.)"

Document 2, cited for the first time here, in paragraph [0002] states that "clogging is a problem when a filter is used for trapping particulates in exhaust gas", and in paragraph [0012] states that "more than 1.4 mass% of polycyclic aromatic compounds with three or more rings is undesirable because there is a marked increase in particulates in diesel exhaust gas. With less than 0.2 mass%, the lubricating properties of the light oil are poor."

Document 3, cited for the first time here, in paragraph [0013] states that " polycyclic aromatic hydrocarbons with two or more rings account for 1.1-15.0 vol%, and preferably 1.2-10.0 vol%, and more preferably 1.3-5.0 vol%", and paragraph [0014] states that "for practical purposes the upper limit for aromatic compounds with two or more rings is preferably 15.0 vol%, and from the point of view of suppressing production of particulates it is more preferably 10.0 vol% or less."

Document 1 does not indicate that the condition "(c) $0 < D \leq 8.0$ (3) (D is the content of polycyclic aromatic hydrocarbons (vol%) based on the total weight of the base oil.)" is satisfied.

However, Document 2 discloses an invention relating to "light oil characterized in that it includes polycyclic hydrocarbons of three rings or more at 0.2-1.4 mass%", and Document 3 discloses an invention relating to "low-sulphur light oil in which polycyclic aromatic hydrocarbons with two or more rings account for 1.1-15.0 vol%, and preferably 1.3-5.0 vol%", and it is known that by this means it is possible to suppress production of

particulates and solve the problem of clogging of filters. Therefore, a person skilled in the art could easily restrict the content of polycyclic hydrocarbons to the specified numerical range in a "fuel oil composition for a diesel engine" disclosed in Document 1, taking away the inventive step of Claim 1.

Translation of the Examiner's statement in IPER

1. Statement

Novelty: Yes (Claim 1)

Inventive Step: None (Claim 1)

Industrial Applicability: Yes (Claim 1)

2. Citations and Explanations

Literatures 1: JP, 11-35953, A (Tonen Corp., 09.02.99)

Literatures 2: JP, 8-225789, A (JOMO Technical Research Center, 03.09.96)

Literatures 3: JP, 9-194857, A (JOMO Technical Research Center, 29.07.97)

The following is described in the claim 1 of Literatures 1 cited in the International Search Report;

1. A fuel oil composition for diesel engines comprising a base stock which satisfies the following relationships (1), (2) and (3), contains sulfur at 0.05wt.% or less, and is incorporated with 0.01 to 0.10wt.% of a flow improver and 0.002 to 0.1wt.% of a lubricity improver:

(a) $0 < A \leq 4.0$ (1)

wherein, A is content (wt.%) based on the total normal paraffin compounds present in the base stock, of normal paraffin compounds having a carbon number of 20 or more,

(b) $0.04 \leq [B/C] \leq 0.40$ (2)

wherein, B is content (wt.%) of normal paraffin compounds having a carbon number of $(n + 5)$, C is content (wt.%) of normal paraffin compounds having a carbon number of (n) , $[B/C]$ is average B/C ratio, and (n) is a positive integer when total content of normal paraffin compounds having a carbon number of (n) or more is 3.0 wt.% or less and closest thereto, based on the total normal paraffin compounds in the base stock, and

(c). $0 < D \leq 8.0$ (3)

wherein, D is content (vol.%), based on the whole base stock, of polynuclear aromatic hydrocarbon compounds.

The literature 2 newly cited by Opinion describes that "When a filter is used for collecting particulate matter from the exhaust gases, problem of filter clogging may occur" in the paragraph [0002], and "Content of polycyclic aromatic compounds having 3 or more rings of more than 1.4 mass % is not desirable because it may cause a notably increased content of particulate matter in the diesel exhaust gases. Its content less than 0.2 mass % may deteriorate lubricity of diesel fuel oil" in the paragraph [0012].

The literature 3 newly cited by Opinion describes that "Polycyclic aromatic compounds having 2 or more rings are contained at 1.1 to 15.0 vol%, preferably 1.2 to 10.0 vol%, more preferably 1.3 to 5.0 vol%" in the paragraph [0013], and

"the practical upper limit of the content of polycyclic aromatic compounds having 2 or more rings is preferably set at 15.0 vol%, more preferably at 10.0 vol.% viewed from controlling formation of particulate matter" in the paragraph [0014].

The literature 1 neither describes nor suggests necessity for satisfying the condition of "(c) $0 < D \leq 8.0$ (3), wherein D is volumetric content of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds, based on the whole base oil."

However, the literature 2 describes the invention of "diesel fuel oil containing polycyclic aromatic compounds having 3 or more rings at 0.2 to 1.4 mass%," and the literature 3 describes the invention of "low-sulfur diesel fuel oil containing polycyclic aromatic compounds having 2 or more rings at 1.1 to 15.0 vol.%, preferably 1.3 to 5.0 vol%," from which it is known that formation of particulate matter can be controlled and problems associated with clogging of the filter are solved.

Therefore, controlling polycyclic aromatic compounds in a specific range, as claimed by "fuel oil composition for diesel engines" of the literature 1 can be easily made by persons who have common knowledge in the technical field to which the invention pertains, and inventive step of Claim 1 is denied.

[Title]

FUEL OIL COMPOSITION FOR DIESEL ENGINE

[Applicant]

TONEN CORPORATION

[Address or Domicile]

1-1-39, Hiroo
Shibuya-ku
Tokyo, Japan

1 - 1 - 39, Hiroo
Shibuya - ku,
Tokyo, Japan

[Inventor Name]

Isao NAKASHIMA

[Address or Domicile]

C/O TONEN CORPORATION
Corporate Research & Development Laboratory
1-3-1, Nishi-turugaoka, Ohi-machi, Irma-Gun,
Saitama-Ken

[Inventor Name]

Kazuyuki MURAKAMI

[Address or Domicile]

C/O TONEN CORPORATION
Corporate Research & Development Laboratory
1-3-1, Nishi-turugaoka, Ohi-machi, Irma-Gun,
Saitama-Ken

[Inventor Name]

Noriaki OOMORI

[Address or Domicile]

C/O TONEN CORPORATION
Corporate Research & Development Laboratory
1-3-1, Nishi-turugaoka, Ohi-machi, Irma-Gun,
Saitama-Ken

[Inventor Name]

Takashi HINO

[Address or Domicile]

C/O TONEN CORPORATION
Corporate Research & Development Laboratory
1-3-1, Nishi-turugaoka, Ohi-machi, Irma-Gun,
Saitama-Ken

Translation of the Examiner's statement selected from Opinion

1. Statement

Novelty: Yes (Claim 1)

Inventive Step: None (Claim 1)

Industrial Applicability: Yes (Claim 1)

2. Citations and Explanations

Literatures 1: JP, 11-35953, A (Tonen Corp., 09.02.99)

Literatures 2: JP, 8-225789, A (JOMO Technical Research Center, 03.09.96)

Literatures 3: JP, 9-194857, A (JOMO Technical Research Center, 29.07.97)

The following is described in the claim 1 of Literatures 1 cited in the International Search Report;

1. A fuel oil composition for diesel engines comprising a base stock which satisfies the following relationships (1), (2) and (3), contains sulfur at 0.05wt.% or less, and is incorporated with 0.01 to 0.10wt.% of a flow improver and 0.002 to 0.1wt.% of a lubricity improver:

(a) $0 < A \leq 4.0$ (1)

wherein, A is content (wt.%), based on the total normal paraffin compounds present in the base stock, of normal paraffin compounds having a carbon number of 20 or more ,

(b) $0.04 \leq [B/C] \leq 0.40$ (2)

wherein, B is content (wt.%) of normal paraffin compounds having a carbon number of $(n + 5)$, C is content (wt.%) of normal paraffin compounds having a carbon number of (n) , $[B/C]$ is average B/C ratio, and (n) is a positive integer when total content of normal paraffin compounds having a carbon number of (n) or more is 3.0 wt.% or less and closest thereto, based on the total normal paraffin compounds in the base stock, and

(c). $0 < D \leq 8.0$ (3)

wherein, D is content (vol.%), based on the whole base stock, of polynuclear aromatic hydrocarbon compounds.

The literature 2 newly cited by Opinion describes that "When a filter is used for collecting particulate matter from the exhaust gases, problem of filter clogging may occur" in the paragraph [0002], and "Content of polycyclic aromatic compounds having 3 or more rings of more than 1.4 mass % is not desirable because it may cause a notably increased content of particulate matter in the diesel exhaust gases. Its content less than 0.2 mass % may deteriorate lubricity of diesel fuel oil" in the paragraph [0012].

The literature 3 newly cited by Opinion describes that "Polycyclic aromatic compounds having 2 or more rings are contained at 1.1 to 15.0 vol%, preferably 1.2 to 10.0 vol%, more preferably 1.3 to 5.0 vol%" in the paragraph [0013], and

“the practical upper limit of the content of polycyclic aromatic compounds having 2 or more rings is preferably set at 15.0 vol%, more preferably at 10.0 vol.% viewed from controlling formation of particulate matter” in the paragraph [0014].

The literature 1 neither describes nor suggests necessity for satisfying the condition of “(c) $0 < D \leq 8.0$ (3), wherein D is volumetric content of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds, based on the whole base oil.”

However, the literature 2 describes the invention of “diesel fuel oil containing polycyclic aromatic compounds having 3 or more rings at 0.2 to 1.4 mass%,” and the literature 3 describes the invention of “low-sulfur diesel fuel oil containing polycyclic aromatic compounds having 2 or more rings at 1.1 to 15.0 vol.%, preferably 1.3 to 5.0 vol%,” from which it is known that formation of particulate matter can be controlled and problems associated with clogging of the filter are solved.

Therefore, controlling polycyclic aromatic compounds in a specific range, as claimed by “fuel oil composition for diesel engines” of the literature 1 can be easily made by persons who have common knowledge in the technical field to which the invention pertains, and inventive step of Claim 1 is denied.

REC'D 18 SEP 2001

WIPO

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

| | | |
|---|---|----------------|
| 出願人又は代理人 の書類記号 PCT-99-001 | 今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/IPEA/416）を参照すること。 | |
| 国際出願番号 PCT/JP99/03434 | 国際出願日 (日.月.年) 25.06.99 | 優先日 (日.月.年) |
| 国際特許分類 (IPC) Int. C17 C10L1/08, C10L1/14 | | |
| 出願人（氏名又は名称） 東燃株式会社 | | |

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条（PCT36条）の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 4 ページからなる。

この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び／又はこの国際予備審査機関に対して訂正を含む明細書、請求の範囲及び／又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で _____ ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

I 国際予備審査報告の基礎

II 優先権

III 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成

IV 発明の単一性の欠如

V PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明

VI ある種の引用文献

VII 国際出願の不備

VIII 国際出願に対する意見

| | |
|--|---|
| 国際予備審査の請求書を受理した日 17.01.01 | 国際予備審査報告を作成した日 30.08.01 |
| 名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官（権限のある職員） 木村 敏康 電話番号 03-3581-1101 内線 3483 |
| | 4V 8910 |

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。（法第6条（PCT14条）の規定に基づく命令に応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。PCT規則70.16, 70.17）

 出願時の国際出願書類

| | | | |
|-------------------------------------|---------|--------|----------------------|
| <input type="checkbox"/> 明細書 | 第 _____ | ページ、 | 出願時に提出されたもの |
| 明細書 | 第 _____ | ページ、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| 明細書 | 第 _____ | ページ、 | 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 | 第 _____ | 項、 | 出願時に提出されたもの |
| 請求の範囲 | 第 _____ | 項、 | PCT19条の規定に基づき補正されたもの |
| 請求の範囲 | 第 _____ | 項、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| 請求の範囲 | 第 _____ | 項、 | 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 図面 | 第 _____ | ページ/図、 | 出願時に提出されたもの |
| 図面 | 第 _____ | ページ/図、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| 図面 | 第 _____ | ページ/図、 | 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 | 第 _____ | ページ、 | 出願時に提出されたもの |
| 明細書の配列表の部分 | 第 _____ | ページ、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| 明細書の配列表の部分 | 第 _____ | ページ、 | 付の書簡と共に提出されたもの |

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
- PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
- 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- この国際出願に含まれる書面による配列表
- この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
- 出願後に、この国際予備審査（または調査）機関に提出された書面による配列表
- 出願後に、この国際予備審査（または調査）機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
- 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
- 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- 明細書 第 _____ ページ
- 請求の範囲 第 _____ 項
- 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。（PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。）

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)

請求の範囲 1 有
請求の範囲 無

進歩性 (IS)

請求の範囲 1 有
請求の範囲 無

産業上の利用可能性 (IA)

請求の範囲 1 有
請求の範囲 無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

文献1: JP 11-35953 A (東燃株式会社) 09.02.99

文献2: JP 8-225789 A (株式会社ジョモテクニカルリサーチセンター) 03.09.96

文献3: JP 9-194857 A (株式会社ジョモテクニカルリサーチセンター) 29.07.97

◎請求の範囲 1

国際調査報告で提示された文献1の【請求項1】には、「下記の式(1)および式(2)を満足し、かつ硫黄含有量が0.05重量%以下の基材油に、ろ過器詰まり性向上剤を0.01～0.10重量%および潤滑性向上剤を0.002～0.1重量%添加することを特徴とするディーゼル用燃料油組成物。

(a) $0 < A \leq 4.00$ (1)

(式中、Aは、基材油中のノルマルパラフィンの全含有量基準として、炭素数が20以上のノルマルパラフィンの含有量(重量%)である。)

(b) $0.04 \leq [B/C] \leq 0.40$ (2)

(式中、Bは、炭素数がn+5のノルマルパラフィンの含有量(重量%)、Cは、炭素数がnのノルマルパラフィンの含有量(重量%)、[B/C]は、B/Cの平均値である。ただし、nは、炭素数がn以上のノルマルパラフィンの含有量が、基材中のノルマルパラフィンの全含有量に対して3.0重量%となる場合における正整数である。)」と記載されている。

今般あらたに提示する文献2の段落【0002】には、「排ガス中のパティキュレート捕集にフィルターを使用する場合、目詰りの問題があり」と記載され、段落【0012】には「3環以上の多環芳香族分が1.4質量%を越える場合はディーゼル車排気ガス中のパティキュレートの増加が顕著となるので好ましくない。0.2質量%未満では軽油の潤滑性が悪い。」と記載されている。

今般あらたに提示する文献3の段落【0013】には、「2環以上の多環芳香族分は、1.1～15.0容量%、好ましくは1.2～10.0容量%、より好ましくは1.3～5.0容量%である。」と記載され、段落【0014】には「2環以上の芳香族分の実用上の上限は15.0容量%が好ましく、パティキュレートの生成抑制の点からは10.0容量%以下がより好ましい値となる。」と記載されている。

補充欄（いずれかの欄の大きさが足りない場合に使用すること）

第 V 欄の続き

文献1には、「(c) $0 < D \leq 8.0$ (3) (式中、Dは、基材油の全重量を基準として、多環芳香族炭化水素の含有量(容量%)である。)」という条件を満足させることについて示唆を含めて記載が認められない。

しかしながら、文献2には「3環以上の多環芳香族分を0.2~1.4質量%含むことを特徴とする軽油」に関する発明が記載され、文献3には「2環以上の多環芳香族分が、1.1~15.0容量%、より好ましくは1.3~5.0容量%である低硫黄軽油」に関する発明が記載され、これによってパティキュレートの生成抑制とフィルターの目詰まりの問題が解決し得ることが公知となっているので、文献1の「ディーゼルエンジン用燃料油組成物」の多環芳香族分の含有量を特定の数値範囲内に收めることは当業者にとって容易であり、請求の範囲1の進歩性は否定される。

特許協力条約

PCT

EP



国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

| | | |
|------------------------------|---|----------------|
| 出願人又は代理人 の書類記号 PCT-99-001 | 今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。 | |
| 国際出願番号 PCT/JP99/03434 | 国際出願日 (日.月.年) 25.06.99 | 優先日 (日.月.年) |
| 出願人(氏名又は名称) 東燃株式会社 | | |

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。
 この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、タクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

この国際出願に含まれる書面による配列表

この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は 出願人が提出したものを承認する。

次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は 出願人が提出したものを承認する。

第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1ヶ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 図とする。 出願人が示したとおりである。

なし

出願人は図を示さなかった。

本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ C10L 1/08, 1/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ C10L 1/04, 1/08, 1/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-1999年

日本国登録実用新案公報 1994-1999年

日本国実用新案登録公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| Y | JP, 11-71586, A (東燃株式会社) 16. 3月. 1999 (16. 03. 99) 【要約】、【請求項1】 (ファミリーなし) | 1 |
| Y | JP, 11-35953, A (東燃株式会社) 9. 2月. 1999 (09. 02. 99) 【要約】、【請求項1】 (ファミリーなし) | 1 |
| Y | JP, 8-183965, A (東燃株式会社) 16. 7月. 1996 (16. 07. 96) 【要約】、【請求項1】、段落【0010】～【0012】 (ファミリーなし) | 1 |

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 09. 99

国際調査報告の発送日

28.09.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

平塚 政宏

4V 9041

平塚政宏

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

| C (続き) 関連すると認められる文献 | | |
|---------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| Y | JP, 7-173474, A (東燃株式会社) 11. 7月. 1995 (11. 07. 95) 【要約】、【特許請求の範囲】、段落【0004】 (ファミリーなし) | 1 |

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11071586 A**

(43) Date of publication of application: **16.03.99**

(51) Int. Cl

C10L 1/08

C10L 1/18

(21) Application number: **10191097**

(71) Applicant: **TONEN CORP**

(22) Date of filing: **22.06.98**

(72) Inventor: **NAKAJIMA ISAO**

(30) Priority: **30.06.97 JP 09188977**

MURAKAMI KAZUYUKI
HINO TAKASHI

(54) FUEL OIL COMPOSITION FOR DIESEL ENGINE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a fuel oil composition for a diesel engine, capable of reducing air pollution and excellent in filter plugging point and low temperature fluidity by adding a filter plugging improver and a lubricity improver to a specific base oil.

$$0 < A \leq 4.00$$

SOLUTION: This fuel oil composition is obtained by adding (ii) 0.01-0.10 wt.% filter clogging improver such as an ethylene glycol ester based compound and (iii) 0.002-0.1 wt.% lubricity improver such as an ester-based compound, e.g. an ester of a fatty acid with a polyhydric alcohol to (i) a base oil, satisfying formulae I and II {A is the content (wt.%) of a 320C normal paraffin based on the total content of the normal paraffin in the base oil; B is the content (wt.%) of an $(n+5)C$ normal paraffin; C is the content (wt.%) of an $(n)C$ normal paraffin; [B/C] is the average value of B/C [with the proviso that (n) is a positive integer when the total content of the normal paraffin having (n) carbon atoms or more is 3.0 wt.% based on the total content of the normal paraffin in the base oil]} and having 20.05 wt.% sulfur content.

$$0.04 \leq [B/C] \leq 0.40$$

II

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-71586

(43)公開日 平成11年(1999)3月16日

(51)Int.Cl.⁶

C 10 L 1/08
1/18

識別記号

F I

C 10 L 1/08
1/18

Z

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全9頁)

(21)出願番号 特願平10-191097

(71)出願人 390022998

東燃株式会社

東京都渋谷区広尾一丁目1番39号 恵比寿
プライムスクエアタワー

(22)出願日 平成10年(1998)6月22日

(72)発明者 中島 功

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1
号 東燃株式会社総合研究所内

(31)優先権主張番号 特願平9-188977

(72)発明者 村上 一幸

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1
号 東燃株式会社総合研究所内

(32)優先日 平9(1997)6月30日

(72)発明者 日野 隆

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1
号 東燃株式会社総合研究所内

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(74)代理人 弁理士 河備 健二

(54)【発明の名称】 ディーゼルエンジン用燃料油組成物

(57)【要約】

【課題】 優れたろ過器目詰まり点 (C F P P) と優れた潤滑性を有し、かつ硫黄含有量が0.05重量%以下であるディーゼルエンジン用燃料油を提供することにある。

【解決手段】 炭素数が20以上のノルマルパラフィンを4.00重量%以下含有し、高融点のノルマルパラフィンが特定の炭素数分布を有し、かつ硫黄含有量が0.05重量%以下である基材油に、ろ過器目詰まり性向上剤を0.01~0.1重量%および潤滑性向上剤を0.002~0.1重量%添加したディーゼルエンジン用燃料油組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記の式(1)および式(2)を満足し、かつ硫黄含有量が0.05重量%以下の基材油に、ろ過器目詰まり性向上剤を0.01~0.10重量%および潤滑性向上剤を0.002~0.1重量%添加することを特徴とするディーゼルエンジン用燃料油組成物。

$$(a) 0 < A \leq 4.00 \quad (1)$$

(式中、Aは、基材油中のノルマルパラフィンの全含有量を基準として、炭素数が20以上のノルマルパラフィンの含有量(重量%)である。)

$$(b) 0.04 \leq [B/C] \leq 0.40 \quad (2)$$

(式中、Bは、炭素数がn+5のノルマルパラフィンの含有量(重量%)、Cは、炭素数がnのノルマルパラフィンの含有量(重量%)、[B/C]は、B/Cの平均値である。ただし、nは、炭素数がn以上のノルマルパラフィンの合計含有量が、基材油中のノルマルパラフィンの全含有量に対して3.0重量%となる場合における正整数である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なディーゼルエンジン用燃料油組成物に関する。さらに詳しくは、炭素数が20以上のノルマルパラフィンの特定量を含有し、高融点のノルマルパラフィンが特定の炭素数分布を有し、かつ硫黄含有量が0.05重量%以下の基材油に、ろ過器目詰まり性向上剤および潤滑性向上剤を添加したディーゼルエンジン用燃料油組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ディーゼルエンジンは、自動車、船舶、建設機械などに搭載されて社会に広く普及しており、更にその量は年々増加する傾向にある。これに伴って、ディーゼルエンジン用燃料油の需要が増大することから、直留軽油の重質化、直留軽油への重質成分の混合使用などによる対応、いわゆるディーゼルエンジン用燃料油の重質化による対応が必至となっている。これらの対応によって、軽油の低温流動性が悪化、すなわち、流動点およびろ過器目詰まり点が高くなり、その結果、ディーゼルエンジン用燃料油が使用される地域の気温条件において、ディーゼルエンジンの燃料通路が閉塞したり、ディーゼルエンジンの燃料フィルターが目詰まりを起こして、正常な運転が困難となることが懸念されている。さらに、ディーゼルエンジンの排気ガス中の窒素酸化物、粒子状物質などが増加して、大気汚染がさらに悪化することが予想されている。

【0003】ディーゼルエンジン用燃料油の低温流動性の悪化に対して、従来より、直留軽油の重質化程度の制限、直留軽油への重質成分の混合割合の制限、軽油への重質成分の混合、あるいは軽油への流動点降下剤、ろ過器目詰まり性向上剤などの低温流動性向上剤を添加して使用地域の温度条件に適した流動点およびろ過器目詰ま

り点を有したディーゼルエンジン用燃料油が提案されてきた。たとえば、特開平8-157839号公報には、寒冷地においても使用可能であり、高密度で流動点が十分低く、かつディーゼルエンジン用燃料油として高い出力を与えることを可能とする燃料組成物として、ノルマルパラフィン成分を15重量%以下、炭素数20以上のノルマルパラフィン成分を1.2重量%以下含有し、かつ硫黄濃度が0.15重量%以下である軽油基材を含有する燃料組成物が記載されている。

【0004】また、特開7-331261号公報には、蒸留範囲の終点を320~340°Cに調整した軽油に、炭素数26~31のn-パラフィンを含む留分を0.1~2.0容積%とエチレン酢酸ビニル系低温流動性向上剤を100~600ppm添加した軽油組成物が記載されている。これは、ディーゼルエンジンからのパティキュレート排出量を低減し、ろ過器目詰まり点で測定した低温流動性を向上したものである。

【0005】しかしながら、ディーゼルエンジン用燃料油の低温流動性を確保するために、直留軽油の重質化程度の制限、直留軽油への重質成分の混合量の制限などの方法は、優れた流動点が得られるものの、優れたろ過器目詰まり点を得ることが困難であり、また、ディーゼルエンジン用燃料油の供給量を増大する効果が小さい。ディーゼルエンジン用燃料油に軽質成分を混合する方法は、ディーゼルエンジン用燃料油の引火点を下げ、ディーゼルエンジンの出力を低減するものである。さらに、流動点降下剤、ろ過器目詰まり性向上剤などの低温流動性向上剤を添加する方法は、流動点降下剤は、流動点は低下するものの、ろ過器目詰まり点が低下せず、ろ過器目詰まり性向上剤は、流動点およびろ過器目詰まり点を低下するものの、軽油を構成する基材油の原料の種類および基材油の蒸留性状が相違した場合に、ろ過器目詰まり点が低下しないという問題があった。

【0006】一方、ディーゼルエンジンの排気ガス中の窒素酸化物、粒子状物質などの排出物質を低減するためには、燃焼室の形状、排気ガス再循環装置(EGR装置)、排気ガス浄化用触媒装置、粒子状物質の捕集装置、ディーゼルエンジン用燃料油および潤滑油の品質の改良など、多方面からの努力がなされてきたが、低減効果においても、経済性においても、長期間にわたる性能の安定性においても、いまだ満足できる性能を得るに至っていない。有力な方法の一つとして見なされているEGR装置は、ディーゼルエンジンの排気ガスを、燃焼用空気の一部として、燃焼室に再度循環する装置である。

しかし、排気ガス中には、硫酸イオン、粒子状物質などが含有されることから、EGR装置を装着したディーゼルエンジンは、エンジンの耐久性や信頼性の低下、潤滑油の劣化、粒子状物質の排出量の増大、出力の低下などの多くの問題を有する。特に、高負荷運転が求められる直接噴射方式のディーゼルエンジンに装着した場合に、

問題が大きい。硫酸イオンは、ディーゼルエンジン用燃料油中に含有された硫黄分に起因するものであることから、硫黄分を0.05重量%以下とする「ディーゼルエンジン用燃料油の低硫黄化」は社会的な要求となっている。

【0007】ディーゼルエンジン用燃料油に含有される硫黄分は、基材油の精製処理、特に接触水素化により低減することができるが、同時に、ディーゼルエンジン用燃料油自体の潤滑性の低下を招くことから、ディーゼルエンジンのインジェクション装置の損傷を招くという問題がある。特に、硫黄分が0.2重量%以下の場合は、インジェクションポンプの摩耗量は、硫黄分の低下とともに顕著に増大する。

【0008】低硫黄化したディーゼルエンジン用燃料油の潤滑性を向上する方法として、たとえば、特開平8-291292号公報には、0.01~0.05重量%の硫黄分を含有し、かつ(A)水酸基を有する窒素化合物と直鎖飽和脂肪酸とのエステル化合物と、(B)オレフィン、エチレン性不飽和カルボン酸アルキル及び飽和脂肪酸ビニルから選ばれる少なくとも一種の単量体から得られる重合物との一種以上を15~2000mg/リットル添加した軽油組成物が記載されている。この軽油組成物は、硫黄分が著しく低減されても優れた潤滑性能が維持され、かつ低温流動性が改善され、加えてディーゼルエンジンの燃料噴射ポンプの不具合を起こすことなく、排ガスの悪化を起こさないとしている。

【0009】しかし、これらの従来の技術は、低温流動性、潤滑性のいずれも不十分であり、また、経済性が劣るという問題がある。従って、優れたろ過器目詰まり点および優れた潤滑性を有し、かつ硫黄含有量が0.05重量%以下であるディーゼルエンジン用燃料油組成物を得ることができなかつた。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記従来の技術を改善し、優れたろ過器目詰まり点と優れた潤滑性を有し、かつ硫黄含有量が0.05重量%以下であるディーゼルエンジン用燃料油を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、硫黄含有量が0.05重量%以下のディーゼルエンジン用燃料油の基材油について、ノルマルパラフィンの含有量、ノルマルパラフィンの炭素数分布と、ろ過器目詰まり性向上剤(以下、F1といふ。)および潤滑性向上剤を添加したディーゼルエンジン用燃料油の低温流動性および潤滑性との関係を鋭意検討した結果、炭素数が20以上のノルマルパラフィンの含有量(以下、Aといふ。)が、0<A≤4.00(重量%)であつて、(炭素数がn+5のノルマルパラフィンの含有量)/(炭素数がnのノルマルパラフィンの含有量)比の平均値(以下、[B/

C]といふ。)が、0.04≤[B/C]≤0.40を満足し、かつ硫黄含有量が0.05重量以下である基材油に、F1を0.01~0.10重量%および潤滑性向上剤を0.002~0.1重量%添加したディーゼルエンジン用燃料油組成物によって、優れたろ過器目詰まり点(以下、CFPPといふ。)と優れた潤滑性を達成できることを見いだし、本発明を完成するに至つた。(ただし、Bは、炭素数がn+5のノルマルパラフィンの含有量(重量%)、Cは、炭素数がnのノルマルパラフィンの含有量(重量%)、[B/C]は、B/Cの平均値である。また、nは、炭素数がn以上のノルマルパラフィンの合計含有量が、基材油中のノルマルパラフィンの全含有量に対して3.0重量%となる場合における正整数である。)

【0012】すなわち、本発明によって、0<A≤4.00(重量%)、[B/C]が、0.04≤[B/C]≤0.40であつて、かつ硫黄含有量が0.05重量以下である基材油に、F1を0.01~0.10重量%および潤滑性向上剤を0.002~0.1重量%添加することを特徴とするディーゼルエンジン用燃料油組成物が提供される。

【0013】本発明は、上記のようなディーゼルエンジン用燃料油組成物に係るものであるが、その好ましい実施の態様として、次のものを包含する。

(1) 前記基材油の[B/C]が、0.07~0.20である前記ディーゼルエンジン用燃料油組成物

(2) 前記F1の有効成分が、エチレングリコールエステル系化合物またはエチレーン-酢酸ビニル系共重合体である前記ディーゼルエンジン用燃料油組成物。

(3) 前記F1の有効成分が、エチレングリコールエステル系化合物またはエチレーン-酢酸ビニル系共重合体である上記(1)記載のディーゼルエンジン用燃料油組成物。

(4) 前記F1の有効成分の添加量が、0.03~0.07重量%である前記ディーゼルエンジン用燃料油組成物。

(5) 前記F1の有効成分の添加量が、0.03~0.07重量%である上記(1)~上記(3)記載のディーゼルエンジン用燃料油組成物。

(6) 前記潤滑性向上剤の有効成分が、エステル系化合物である前記ディーゼルエンジン用燃料油組成物。

(7) 前記潤滑性向上剤の有効成分が、エステル系化合物である上記(1)~上記(5)記載のディーゼルエンジン用燃料油組成物。

(8) 前記潤滑性向上剤の有効成分の添加量が、0.05~0.05重量%である前記ディーゼルエンジン用燃料油組成物。

(9) 前記潤滑性向上剤の有効成分の添加量が、0.05~0.05重量%である上記(1)~上記(7)記載のディーゼルエンジン用燃料油組成物。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳細に説明する。本発明のディーゼルエンジン用燃料油組成物は、Aの特定量を含有し、[B/C]が特定範囲にあって、かつ硫黄含有量が0.05重量%以下である基材油に、F1を0.01～0.10重量%および潤滑性向上剤を0.002～0.1重量%添加したものである。

【0015】本発明で使用する基材油は、鉱油を主成分とし、引火点が40℃以上、かつ蒸留性状の90%留出温度が360℃以下のものである。本発明で使用する鉱油は、石油留分であって、原油を常圧蒸留して得られる石油留分のほか、原油を常圧蒸留または減圧蒸留して得られる石油留分を、水素化精製、水素化分解、接触分解などを組み合わせた処理をして得られる石油留分などを挙げることができる。これらの石油留分は、単独にまたは混合して使用することができる。鉱油以外の成分は、たとえば、大豆油、ヤシ油、なたね油などの植物油、鯨油、魚油などの動物油などを使用することができる。

【0016】本発明のディーゼルエンジン用燃料油組成物は、基材油が、炭素数が20以上のノルマルパラフィンの含有量(A)を、 $0 < A \leq 4.00$ (重量%)とするものである。Aが、4.00重量%を超える場合は、周囲温度の低下と共に析出したノルマルパラフィンによって、ディーゼルエンジンの燃料通路が閉塞したり、ディーゼルエンジンの燃料フィルターが目詰まりを起こす。

【0017】また、本発明のディーゼルエンジン用燃料油組成物は、基材油の[B/C]を、0.04～0.40とするものである。たとえば、基材油のAが、基材油中のノルマルパラフィンの全含有量に対して3.0重量%の場合に、 $(n-C_{16})/(n-C_{18})$ 比、 $(n-C_{18})/(n-C_{20})$ 比、 $(n-C_{20})/(n-C_{22})$ 比などを順次計算して得た値の平均値が、0.04～0.40の範囲にあるとするものである。[B/C]が0.04未満の場合、周囲温度が低下した時、Aが $0 < A \leq 4.00$ (重量%)の場合においても、ノルマルパラフィンが巨大な平板結晶として析出して、容易に燃料フィルターの目詰まりを起こす。すなわち、CFPPが高い。[B/C]が0.40を超える場合においても、同様である。好ましくは0.07～0.20である。従って、基材油のAが、 $0 < A \leq 4.00$ (重量%)、かつ[B/C]が0.04～[B/C]≤0.40の場合においてのみ、周囲温度が低下した時、優れたCFPPが得られる。

【0018】基材油のAは、ノルマルパラフィンの含有量の異なる石油留分から適宜選択して得ることができる。たとえば、ノルマルパラフィンの含有量の異なる原油を常圧蒸留して得られる石油留分、原油を常圧蒸留または減圧蒸留して得られる石油留分を溶剤脱ろう処理または接触脱ろう処理して得られる石油留分などから得ることができる。さらに、基材油の[B/C]は、蒸留操

作において精留の程度を適宜調節して得ることができ。精留の程度が低い場合には、[B/C]は大きく、精留の程度が高い場合には、[B/C]は小さい。本発明で使用する基材油のAおよび[B/C]は、上に述べた方法によって製造された石油留分を単独にまたは数種を組み合わせて使用することができる。

【0019】本発明で使用するF1は、公知のものを使用することができる。たとえば、エチレングリコールエステル系化合物、エチレン-酢酸ビニル系共重合体、エ

10 チレン-アルキルアクリレート系共重合体、塩素化ポリエチレン、ポリアルキルアクリレート、アルケニルこはく酸アミド系化合物などを挙げることができる。好ましくはポリエチレングリコールエステル系化合物である。F1の添加量が、0.01重量%未満の場合には、CFPPが低下する効果が得られず、0.1重量%を超える場合には、添加量に見合うだけのCFPPを低下する効果が得られないで経済的でない。好ましくは0.03～0.07重量%である。これらのF1は、単独にまたは2種以上を混合して使用することができる。

20 【0020】本発明で使用する潤滑性向上剤は、公知のものを使用することができる。たとえば、ステアリン酸、リノール酸、オレイン酸などの脂肪酸系化合物またはこれらの脂肪酸とグリセリンなどの多価アルコールとのエステルなどのエステル系化合物などを挙げることができる。好ましくはエステル系化合物である。潤滑性向上剤の添加量が、0.002重量%未満の場合には、潤滑性を向上する効果が得られず、0.1重量%を超える場合には、添加量に見合うだけの潤滑性を向上する効果が得られないで経済的でない。好ましくは0.005

30 ～0.05重量%である。これらの潤滑性向上剤は、単独にまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0021】所望により、本発明のディーゼルエンジン用燃料油組成物は、その性能を損なわない範囲で、公知の燃料油添加剤を使用することができる。たとえば、セタン価向上剤、酸化防止剤、金属不活性化剤、清浄剤、腐食防止剤、流動点降下剤、氷結防止剤、微生物殺菌剤、助燃剤、帶電防止剤、着色剤などを挙げることができる。これらの添加剤の添加量は、たとえば、流動点降下剤の場合、0.1～0.5重量%であるが、この添加量に限定するものでない。これらの添加剤は、1種または2種以上を適宜組み合わせて使用することができる。

40 【0022】さらに、本発明のディーゼルエンジン用燃料油組成物は、その性能を損なわない範囲で、含酸素化合物を使用することもできる。たとえば、メタノール、エタノール、イソブロノール、n-ブタノール、イソブタノール、tert-ブタノール、アミルアルコール、イソアミルアルコール、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、n-ヘプチルアルコール、トリデシルアルコール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノールなどのアルコール類、メチルtert-ブチル

エーテル、エチルtert-ブチルエーテルなどのエーテル類、ジエチルフタレート、ジブロビルフタレート、ジブチルフタレートなどのジアルキルフタレート系化合物、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジエチレングリコールモノn-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールモノn-ブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ブロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジブロピレングリコールモノn-ブチルエーテルなどのグリコール・エーテル系化合物、ヒドロキシルアミン系化合物、アセチルアセトンなどのジケトン化合物などを挙げることができる。含酸素化合物の添加量 *

*は、1~15重量%の範囲であるが、この添加量に限定するものではない。

【0023】

【実施例】以下に、実施例を挙げて、本発明をさらに詳細に説明する。なお本発明は、以下の実施例によって何等限定されるものではない。また以下の実施例および比較例では、次に示す基材油およびF1および潤滑性向上剤を使用した。併せて、CFPP、Aおよび[B/C]の測定方法を示した。

10 (1) 基材油

16種類の基材油の性状を表1および表2に示す。

【0024】

【表1】

| | 基材油 | | | | | | | |
|------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | A | B | C | D | E | F | G | H |
| 密度(g/cm ³) | 0.8369 | 0.8338 | 0.8248 | 0.8461 | 0.8365 | 0.8370 | 0.8262 | 0.8377 |
| 引火点(℃) | 70 | 68 | 69 | 69 | 76 | 78 | 71 | 70 |
| 蒸留性状(℃) | | | | | | | | |
| 初留点 | 176.0 | 182.0 | 181.5 | 224.0 | 216.0 | 208.0 | 180.0 | 171.0 |
| 10% | 222.5 | 220.5 | 212.5 | 260.0 | 254.0 | 248.0 | 221.5 | 230.5 |
| 50% | 287.5 | 279.0 | 279.0 | 294.0 | 287.0 | 287.0 | 274.5 | 280.0 |
| 90% | 346.0 | 345.0 | 342.5 | 340.0 | 330.0 | 334.0 | 328.5 | 343.0 |
| 終点 | 376.5 | 377.0 | 374.0 | 385.0 | 353.0 | 357.0 | 357.0 | 372.0 |
| 硫黄含有量* | 0.04 | 0.05 | 0.03 | 0.04 | 0.03 | 0.04 | 0.04 | 0.03 |
| 燃り点(℃) | -4 | -3 | -4 | -2 | 1 | 1 | -2 | -2 |
| CFPP(℃) | -5 | -4 | -4 | -3 | -2 | 0 | -3 | -3 |
| 流动点(℃) | -7.5 | -5 | -7.5 | -2.5 | 0 | 0 | -2.5 | -5 |
| A(wt%) | 2.78 | 3.03 | 2.82 | 3.05 | 3.80 | 3.45 | 4.46 | 1.06 |
| [B/C] | 0.092 | 0.089 | 0.089 | 0.054 | 0.045 | 0.434 | 0.027 | 0.354 |

* wt%

【0025】

【表2】

| | 基材油 | | | | | | | |
|------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | I | J | K | L | M | N | O | P |
| 密度(g/cm ³) | 0.8360 | 0.8369 | 0.8403 | 0.8425 | 0.8139 | 0.8255 | 0.8355 | 0.8348 |
| 引火点(℃) | 68 | 68 | 69 | 71 | 75 | 73 | 75 | 72 |
| 蒸留性状(℃) | | | | | | | | |
| 初留点 | 175.0 | 172.0 | 146.5 | 139.0 | 194.5 | 167.0 | 170.0 | 172.5 |
| 10% | 228.5 | 230.0 | 216.0 | 222.0 | 225.5 | 228.0 | 230.0 | 232.5 |
| 50% | 278.5 | 279.5 | 276.0 | 280.0 | 265.5 | 273.0 | 280.0 | 281.5 |
| 90% | 345.5 | 344.0 | 334.0 | 334.5 | 312.0 | 324.0 | 246.0 | 350.0 |
| 终点 | 376.0 | 373.0 | 361.5 | 361.0 | 329.0 | 346.0 | 376.0 | 375.0 |
| 硫黄含有量* | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.05 | 0.04 |
| 曇り点(℃) | -2 | -2 | -1 | -1 | -5 | -4 | -1 | 0 |
| CFPP(℃) | -3 | -3 | -3 | -3 | -6 | -6 | -2 | -2 |
| 流动点(℃) | -5 | -5 | -5 | -5 | -7.5 | -5.0 | -2.5 | -2.5 |
| A(%) | 0.92 | 1.02 | 3.61 | 3.92 | 0.90 | 1.57 | 3.35 | 4.72 |
| [B/C] | 0.154 | 0.248 | 0.086 | 0.100 | 0 | 0 | 0.460 | 0.320 |

* wt%

(3) FI

ECA9911 (エクソン化学(株)製のエチレングリコールエステル系ろ過器目詰まり性向上剤) およびPF240 (エクソン化学(株)製のエチレン-酢酸ビニル系ろ過器目詰まり性向上剤) を使用した。

(4) 潤滑性向上剤

PDN655 (エクソン化学(株)製のエステル系化合物を有効成分とする潤滑性向上剤) を使用した。

(5) CFPPの測定方法

JIS K-2288に準拠して測定した。

(6) Aの測定方法

ガスクロマト法によって、基材油が含有する個々のノルマルパラフィンの含有量を測定した。炭素数20以上の個々のノルマルパラフィンの含有量の合計量を、Aとした。キャビラリーカラム(内径0.25mm×長さ15m、メチルシリコンを膜厚0.1μmで担持)を装着したガスクロマトグラフィー((株)島津製作所製のGC-6AM)を使用して、50~350℃の昇温条件で測定した。

(7) [B/C]の測定方法

ガスクロマト法によって、基材油が含有する個々のノルマルパラフィンの含有量を測定した。最も大きな炭素数のノルマルパラフィンの含有量およびそれより小さな炭素数のノルマルパラフィンの含有量を順次合計して、合計含有量が、基材油中の全含有量の3.0重量%となる炭素数をnとした。次に、(炭素数がn+5のノルマルパラフィンの含有量) / (炭素数がnのノルマルパラフィンの含有量) 比を計算し、その平均値を[B/C]とした。ガスクロマト法は、Aの測定方法と同様にして行った。

【0026】(実施例および比較例)表1および表2に示した基材油を使用して、表3および表4に示した燃料油を調製し、そのCFPPおよび潤滑性を測定した。その結果を表3および表4に示した。併せて、潤滑性の測定方法を示した。

【0027】

【表3】

*

| | 実施例 | | | | | | | | |
|--------------------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 燃料油の組成(wt%) | | | | | | | | | |
| 基材油A | 99.85 | | | | | | | | |
| 基材油B | | 99.85 | | | | | | | |
| 基材油C | | | 99.948 | | | | | | |
| 基材油D | | | | 99.95 | | | | | |
| 基材油E | | | | | 99.97 | | | | |
| 基材油F | | | | | | 99.97 | | | |
| 基材油G | | | | | | | 99.97 | | |
| 基材油H | | | | | | | | 99.97 | |
| PIの添加量 | | | | | | | | | |
| ・ECA9911 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | - | - | - | - | - |
| ・PF840 | - | - | - | - | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| 潤滑性向上剤の添加量 | | | | | | | | | |
| ・PDN655 | 0.010 | 0.010 | 0.012 | 0.010 | 0.010 | 0.010 | 0.010 | 0.012 | 0.010 |
| 基材油の性状 | | | | | | | | | |
| 硫黄含有量(wt%) | 0.04 | 0.05 | 0.03 | 0.04 | 0.03 | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.04 |
| A(wt%) | 2.78 | 3.03 | 2.82 | 3.05 | 1.08 | 0.92 | 1.02 | 3.61 | 3.92 |
| [B/C] | 0.092 | 0.088 | 0.089 | 0.064 | 0.854 | 0.154 | 0.248 | 0.086 | 0.100 |
| 燃料油の性状および性能 | | | | | | | | | |
| CFPP(℃) | | | | | | | | | |
| ①基材油(PI無添加) | -5 | -4 | -4 | -3 | -3 | -3 | -3 | -3 | -3 |
| ②燃料油(PI添加) | -16 | -13 | -14 | -9 | -12 | -12 | -12 | -11 | -9 |
| ③CFPPの低下(①-②) | 11 | 9 | 10 | 8 | 9 | 9 | 9 | 8 | 6 |
| 燃料油の潤滑性 | | | | | | | | | |
| ・摩擦係数(μ) | 418 | 411 | 418 | 421 | 410 | 408 | 415 | 421 | 416 |

【0028】

【表4】

| | 比較例 | | | | | | | | | | |
|---------------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 燃料油の組成(v%) | | | | | | | | | | | |
| 基材油A | 99.99 | 99.98 | | | | | | | | | |
| 基材油B | | | 99.92 | | | | | | | | |
| 基材油C | | | | 99.953 | | | | | | | |
| 基材油D | | | | | 99.91 | | | | | | |
| 基材油E | | | | | | 99.99 | 99.98 | | | | |
| 基材油F | | | | | | | | 99.90 | | | |
| 基材油G | | | | | | | | | 99.968 | | |
| 基材油H | | | | | | | | | | 99.973 | |
| 基材油I | | | | | | | | | | | 99.93 |
| FIの添加量 | | | | | | | | | | | |
| ・ECAB911 | 0 | 0.04 | 0 | 0.04 | 0.04 | - | - | - | - | - | - |
| ・PF240 | - | - | - | - | - | 0 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| 潤滑性向上剤の添加量 | | | | | | | | | | | |
| ・PDE655 | 0.010 | 0 | 0.080 | 0.007 | 0.050 | 0.010 | 0 | 0.080 | 0.012 | 0.047 | 0.050 |
| 基材油の性状 | | | | | | | | | | | |
| 硫黄含有量(v%) | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.05 | 0.04 |
| A(v%) | 2.78 | 2.78 | 3.80 | 3.46 | 4.46 | 1.08 | 1.08 | 0.80 | 1.57 | 3.95 | 4.71 |
| [B/C] | 0.092 | 0.092 | 0.045 | 0.434 | 0.029 | 0.354 | 0.354 | 0 | 0 | 0.480 | 0.320 |
| 燃料油の性状 | | | | | | | | | | | |
| CFPP(℃) | | | | | | | | | | | |
| ①基材油(FI無添加) | -5 | -5 | -2 | 0 | -3 | -3 | -3 | -4 | -5 | -2 | -2 |
| ②燃料油(FI添加) | -5 | -15 | -2 | 0 | -4 | -4 | -12 | -1 | -6 | -3 | -3 |
| ③CFPPの低下(①-②) | 0 | 10 | 0 | 0 | 1 | 1 | 9 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 燃料油の潤滑性 | | | | | | | | | | | |
| ・摩耗痕径(μm) | 418 | 547 | 418 | 406 | 403 | 426 | 552 | 401 | 418 | 428 | 406 |

【0029】(潤滑性の測定方法)潤滑性は、燃料油の耐摩耗性によって評価した。耐摩耗性の試験方法は、J P I-5S-50-97(軽油-潤滑性試験方法)に準拠した。High Frequency Reciprocating Rig (H F R R、P C S社製)を使用して、表5に示した試験条件

*で、摩耗痕径(μm)を測定した。潤滑性が優れた燃料油は摩耗痕径が小さく、逆に潤滑性が劣る燃料油は摩耗痕径が大きい。

【0030】
【表5】

| | |
|--------|--------------------|
| 液量 | 2±0.20ml |
| ストローク長 | 1±0.03mm |
| 周波数 | 50±1Hz |
| 液温 | 40±2℃、または60±2℃ |
| 荷重 | 200±1gf |
| 試験時間 | 75±0.1分 |
| 液表面積 | 8±1cm ² |

【0031】表3に示す実施例から明らかのように、Aの特定量を含有し、[B/C]が特定範囲であって、かつ硫黄含有量が0.05重量%以下である基材油に、FIおよび潤滑性向上剤を添加したディーゼルエンジン用燃料油は、CFPPは、-9~-16℃で顕著に低く、基材油のCFPPに較べて、6~11℃低い値であった。また、耐摩耗性は、摩耗痕径が408~421μm

*であって、優れたものであった。これに対して、表4に示す比較例から明らかのように、Aまたは[B/C]の何れかまたは両方が特定の範囲でない基材油にFIおよび潤滑性向上剤を添加した燃料油のCFPPは、それぞれの基材油のCFPPと殆ど変わらず、高い値であった。さらに、Aの特定量を含有し、[B/C]が特定範囲である基材油であるものの、FIまたは潤滑性向上剤

の何れかが添加されていない燃料油は、C F P P が高いか、あるいは潤滑性が劣るものであった。すなわち、A の特定量を含有し、[B/C] が特定範囲であって、かつ硫黄含有量が 0.05 重量% 以下である基材油に、F I および潤滑性向上剤を添加したディーゼルエンジン用燃料油組成物においてのみ、優れた C F P P および優れた潤滑性を達成することができた。

【0032】

*

* 【発明の効果】以上、詳細かつ具体的に説明したように、本発明によれば、 $0 < A \leq 4.00$ (重量%)、 $0.04 \leq [B/C] \leq 0.40$ であって、かつ硫黄含有量が 0.05 重量% 以下である基材油に、F I および潤滑性向上剤を添加したディーゼルエンジン用燃料油組成物によって、優れた C F P P および優れた潤滑性を有したディーゼルエンジン用燃料油組成物を提供することができる。

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11035953 A**

(43) Date of publication of application: **09.02.99**

(51) Int. Cl

C10L 1/08

(21) Application number: **10152033**

(71) Applicant: **TONEN CORP**

(22) Date of filing: **15.05.98**

(72) Inventor: **NAKAJIMA ISAO
HINO TAKASHI**

(30) Priority: **19.05.97 JP 09144688**

(54) DIESEL ENGINE FUEL OIL COMPOSITION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a Diesel engine fuel oil surely having an excellent cartridge filter plugging point(CFPP).

value of B/C; and n is a positive integer when the total content of 3nC normal paraffins comes to 3.0 wt.% based on the total content of normal paraffins in the base oil}, 0.01-0.1 wt.% filter plugging improver (FI) is added.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

SOLUTION: To a base oil satisfying conditions (1) and (2), (1) $0 < A < 24.00$ and (2) $0.042[B/C] < 20.4$ {wherein A is a content (wt.%) of 320C normal paraffins based on the total content of normal paraffins in the base oil; B is a content(wt.%) of $(n+5)C$ normal paraffins; C is a content(wt.%) of nC normal paraffins; [B/C] is a mean

(51)Int.Cl.⁶
C 10 L 1/08

識別記号

F I
C 10 L 1/08

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平10-152033
 (22)出願日 平成10年(1998)5月15日
 (31)優先権主張番号 特願平9-144688
 (32)優先日 平9(1997)5月19日
 (33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 390022998
 東燃株式会社
 東京都渋谷区広尾一丁目1番39号 恵比寿
 プライムスクエアタワー
 (72)発明者 中島 功
 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1
 号 東燃株式会社総合研究所内
 (72)発明者 日野 隆
 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1
 号 東燃株式会社総合研究所内
 (74)代理人 弁理士 河備 健二

(54)【発明の名称】 ディーゼルエンジン用燃料油組成物

(57)【要約】

【課題】 優れたらろ過器目詰まり点 (C F P P) を確實に有したディーゼルエンジン用燃料油を提供すること。

【解決手段】 下記の式(1)および式(2)を満足する基材油に、ろ過器目詰まり性向上剤 (F I) を0.01~0.1重量%添加することを特徴とするディーゼルエンジン用燃料油組成物。

$$(a) 0 < A \leq 4.00 \quad (1)$$

(式中、Aは、基材油中のノルマルパラフィンの全含有量を基準として、炭素数が20以上のノルマルパラフィンの含有量(重量%)である。)

$$(b) 0.04 \leq [B/C] \leq 0.40 \quad (2)$$

(式中、Bは、炭素数がn+5のノルマルパラフィンの含有量(重量%)、Cは、炭素数がnのノルマルパラフィンの含有量(重量%)、[B/C]は、B/Cの平均値である。ただし、nは、炭素数がn以上のノルマルパラフィンの合計含有量が、基材油中のノルマルパラフィンの全含有量に対して3.0重量%となる場合における正整数である。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記の式(1)および式(2)を満足する基材油に、ろ過器目詰まり性向上剤を0.01~0.10重量%添加することを特徴とするディーゼルエンジン用燃料油組成物。

$$(a) 0 < A \leq 4.00 \quad (1)$$

(式中、Aは、基材油中のノルマルパラフィンの全含有量を基準として、炭素数が20以上のノルマルパラフィンの含有量(重量%)である。)

$$(b) 0.04 \leq [B/C] \leq 0.40 \quad (2)$$

(式中、Bは、炭素数がn+5のノルマルパラフィンの含有量(重量%)、Cは、炭素数がnのノルマルパラフィンの含有量(重量%)、[B/C]は、B/Cの平均値である。ただし、nは、炭素数がn以上のノルマルパラフィンの合計含有量が、基材油中のノルマルパラフィンの全含有量に対して3.0重量%となる場合における正整数である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なディーゼルエンジン用燃料油組成物に関する。さらに詳しくは、炭素数が20以上のノルマルパラフィンを特定量に含有し、高融点のノルマルパラフィンが特定の炭素数分布を有する基材油に、ろ過器目詰まり性向上剤を配合したディーゼルエンジン用燃料油組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ディーゼルエンジンは、自動車、船舶、建設機械などに搭載されて社会に広く普及しており、更にその量は年々増加する傾向にある。これに伴って、ディーゼルエンジン用燃料油の需要が増大することから、直留軽油の重質化、直留軽油への重質成分の混合使用などによる対応、いわゆるディーゼルエンジン用燃料油の重質化による対応が必至となっている。これらの対応によって、軽油の低温流動性が悪化、すなわち、流動点およびろ過器目詰まり点が高くなり、その結果、ディーゼルエンジン用燃料油が使用される地域の気温条件において、ディーゼルエンジンの燃料通路が閉塞したり、ディーゼルエンジンの燃料フィルターが目詰まりを起こして、正常な運転が困難となることが懸念されている。

【0003】軽油の低温流動性の悪化に対して、従来より、直留軽油の重質化程度の制限、直留軽油への重質成分の混合割合の制限、軽油への重質成分の混合、あるいは軽油への流動点降下剤、ろ過器目詰まり性向上剤などの低温流動性向上剤を添加して使用地域の温度条件に適した流動点およびろ過器目詰まり点を有したディーゼルエンジン用燃料油が提案してきた。たとえば特開平8-157839号公報には、寒冷地においても使用可能であり、高密度で流動点が十分低く、かつディーゼルエンジン用燃料油として高い出力を与えることを可能とする燃料組成物として、ノルマルパラフィン成分を15重

量%以下、炭素数20以上のノルマルパラフィン成分を1.2重量%以下含有し、かつ硫黄濃度が0.15重量%以下である軽油基材を含有する燃料組成物が記載されている。

【0004】また、特開7-331261号公報には、蒸留範囲の終点を320~340℃に調整した軽油に、炭素数26~31のn-パラフィンを含む留分を0.1~2.0容量%とエチレン酢酸ビニル系低温流動性向上剤を100~600ppm添加した軽油組成物が記載されている。これは、ディーゼルエンジンからのペティキュレート排出量を低減し、ろ過器目詰まり点で測定した低温流動性を向上したものである。

【0005】しかしながら、ディーゼルエンジン用燃料油の低温流動性を確保するために、直留軽油の重質化程度の制限、直留軽油への重質成分の混合量の制限などの方法は、適切な流動点が得られるものの、適切なろ過器目詰まり点(以下、CFPPともいう。)を得ることが困難であり、また、ディーゼルエンジン用燃料油の供給量を増大する効果が小さい。ディーゼルエンジン用燃料油に重質成分を混合する方法は、ディーゼルエンジン用燃料油の引火点を下げ、また、ディーゼルエンジンの出力を低減するものである。一方、流動点降下剤、ろ過器目詰まり性向上剤などの低温流動性向上剤を添加する方法は、流動点降下剤は、流動点は低下するものの、CFPPを低下せず、ろ過器目詰まり性向上剤(以下、フローラインブルーバーまたはFIともいう。)は、流動点およびCFPPを低下するものの、軽油を構成する基材油の原料の種類および基材油の蒸留性状が相違した場合に、CFPPが低下しないという問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記従来の技術を改善し、優れたCFPPを有したディーゼルエンジン用燃料油組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ディーゼルエンジン用燃料油の基材油について、ノルマルパラフィンの含有量およびノルマルパラフィンの炭素数分布と、FIを添加したディーゼルエンジン用燃料油のCFPPの関係を鋭意検討した結果、炭素数が20以上のノルマルパラフィンの含有量(A)が、 $0 < A \leq 4.00$ (重量%)であって、かつ[B/C]が、 $0.04 \leq [B/C] \leq 0.40$ を満足する基材油に、FIを0.01~0.10重量%添加したディーゼルエンジン用燃料油組成物によって、優れたCFPPを達成できることを見いだし、本発明を完成するに至った。(ただし、Bは、炭素数がn+5のノルマルパラフィンの含有量(重量%)、Cは、炭素数がnのノルマルパラフィンの含有量(重量%)、[B/C]は、B/Cの平均値である。ただし、nは、炭素数がn以上のノルマルパラフィンの合計含有量が、基材油中のノルマルパラフィンの全含有

量に対して3.0重量%となる場合における正整数である。)

【0008】すなわち、本発明によって、炭素数が20以上のノルマルパラフィンの含有量(A)が、 $0 < A \leq 4.00$ (重量%)、かつ $[B/C]$ が、 $0.04 \leq [B/C] \leq 0.40$ である基材油に、F1を $0.01 \sim 0.10$ 重量%添加することを特徴とするディーゼルエンジン用燃料油組成物が提供される。

【0009】本発明は、上記のようなディーゼルエンジン用燃料油組成物に係るものであるが、その好ましい実施の態様として、次のものを包含する。

(1) 前記基材油の $[B/C]$ が、 $0.07 \sim 0.20$ である前記ディーゼルエンジン用燃料油組成物

(2) 前記F1の添加量が、 $0.03 \sim 0.07$ 重量%である前記ディーゼルエンジン用燃料油組成物。

(3) 前記F1の添加量が、 $0.03 \sim 0.07$ 重量%である上記(1)記載のディーゼルエンジン用燃料油組成物。

【0010】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳細に説明する。本発明のディーゼルエンジン用燃料油組成物は、炭素数が20以上のノルマルパラフィンの特定量を含有し、かつ $[B/C]$ が特定範囲にある基材油に、F1を $0.01 \sim 0.10$ 重量%添加したものである。

【0011】本発明で使用する基材油は、鉱油を主成分とし、引火点が40℃以上、かつ蒸留性状の90%留出温度が360℃以下のものである。本発明で使用する鉱油は、石油留分であって、原油を常圧蒸留して得られる石油留分のほか、原油を常圧蒸留または減圧蒸留して得られる石油留分を、水素化精製、水素化分解、接触分解などを組み合わせた処理をして得られる石油留分などを挙げることができる。これらの石油留分は、単独にまたは混合して使用することができる。鉱油以外の成分は、たとえば、大豆油、ヤシ油、なたね油などの植物油、鯨油、魚油などの動物油などを使用することができる。

【0012】本発明のディーゼルエンジン用燃料油組成物は、炭素数が20以上のノルマルパラフィンの含有量(以下、 $(n-C_{n+1})$ という。)が、4.00重量%を超える場合は、周囲温度の低下と共に析出したノルマルパラフィンによって、ディーゼルエンジンの燃料通路が閉塞したり、ディーゼルエンジンの燃料フィルターが目詰まりを起こす。

【0013】さらに、本発明のディーゼルエンジン用燃料油組成物は、(炭素数が $n+5$ のノルマルパラフィンの含有量) / (炭素数が n のノルマルパラフィンの含有量) 比の平均値(以下、 $[B/C]$ という。)を、 $0.04 \sim 0.40$ とするものである。(ただし、Bは、炭素数が $n+5$ のノルマルパラフィンの含有量(重量%)、Cは、炭素数が n のノルマルパラフィンの含有量(重量%)、 $[B/C]$ は、B/Cの平均値である。た

だし、nは、炭素数が n 以上のノルマルパラフィンの合

計含有量が、基材油中のノルマルパラフィンの全含有量に対して3.0重量%となる場合における正整数である。)たとえば、基材油中の炭素数が20以上のノルマルパラフィンの含有量が、基油中のノルマルパラフィンの全含有量に対して3.0重量%の場合に、 $(n-C_{n+1})/(n-C_n)$ 比、 $(n-C_{n+1})/(n-C_n)$ 比などを順次計算して得た値の平均値を、 $0.04 \sim 0.40$ とするものである。 $[B/C]$ が

10 0.04未満の場合、周囲温度が低下した時、 $(n-C_{n+1})$ が0(0を含まない)～4.00重量%の場合においても、ノルマルパラフィンが巨大な平板結晶として析出して、容易に燃料フィルターの目詰まりを起こす。すなわち、CFPPが高い。 $[B/C]$ が0.40を超える場合においても、同様である。従って、 $(n-C_{n+1})$ が0(0を含まない)～4.00重量%、かつ $[B/C]$ が $0.04 \sim 0.40$ の場合においてのみ、周囲温度が低下した時、優れたCFPPが得られる。好ましくは $0.07 \sim 0.20$ である。

【0014】基材油の $(n-C_{n+1})$ は、ノルマルパラフィンの含有量の異なる石油留分を適宜選択して混合することにより得ることができる。たとえば、ノルマルパラフィンの含有量の異なる原油を常圧蒸留して得られる石油留分、原油を常圧蒸留または減圧蒸留して得られる石油留分などを適宜選択して混合することにより得ることができる。さらに、基材油の $[B/C]$ は、蒸留操作において精留の程度を適宜調節して得ることができる。精留の程度が低い場合には、 $[B/C]$ は大きく、精留の程度が高い場合には、 $[B/C]$ は小さい。本発明で使用する基材油の $(n-C_{n+1})$ および $[B/C]$ は、上に述べた方法によって製造された石油留分を単独にまたは数種を組み合わせて使用することができる。

【0015】本発明で使用するF1は、公知のものを使用することができる。たとえば、エチレングリコールエステル系化合物、エチレーン-酢酸ビニル系共重合体、エチレン-アルキルアクリレート系共重合体、塩素化ポリエチレン、ポリアルキルアクリレート、アルケニルこはく酸アミド系化合物などを挙げることができる。F1の

40 添加量が、0.01重量%未満の場合には、CFPPが低下する効果が得られず、0.1重量%を超える場合には、添加量に見合うだけのCFPPを低下する効果が得られないで経済的でない。好ましくは $0.03 \sim 0.07$ 重量%である。これらのF1は、単独にまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0016】所望により、本発明のディーゼルエンジン用燃料油組成物は、その性能を損なわない範囲で、公知の燃料油添加剤を使用することができる。たとえば、セタン価向上剤、酸化防止剤、金属不活性化剤、清浄剤、腐食防止剤、流动点降下剤、氷結防止剤、微生物殺菌

剤、助燃剤、帶電防止剤、潤滑性付与剤、着色剤などを挙げることができる。これらの添加剤の添加量は、たとえば、流動点降下剤の場合、0.1~0.5重量%であるが、この添加量に限定するものでない。これらの添加剤は、1種または2種以上を適宜組み合わせて使用することができる。

【0017】さらに、本発明のディーゼルエンジン用燃料油組成物は、その性能を損なわない範囲で、アルコール化合物などの含酸素化合物を使用することもできる。たとえば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、tert-ブタノール、アミルアルコール、イソアミルアルコール、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、n-ヘプチルアルコール、トリデシルアルコール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノールなどの脂肪族アルコール、メチルtert-ブチルエーテル、エチルtert-*

*-ブチルエーテル、ジエチルフタレート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、マレイン酸エチルなどを挙げることができる。アルコール化合物などの含酸素化合物の添加量は、3~15重量%の範囲であるが、この添加量に限定するものではない。

【0018】

【実施例】以下に、実施例を挙げて、本発明をさらに詳細に説明する。なお本発明は、以下の実施例によって何等限定されるものではない。また以下の実施例および比較例では、次に示す基材油およびFIを使用した。併せて、CPPPおよび(n-C₂₀+)の測定方法を示す。

(1) 基材油

17種類の基材油の性状を表1および表2に示す。

【0019】

【表1】

| | 基材油 | | | | | | | |
|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | A | B | C | D | E | F | G | H |
| 密度(g/cm ³) | 0.8369 | 0.8338 | 0.8248 | 0.8481 | 0.8262 | 0.8457 | 0.8370 | 0.8365 |
| 引火点(℃) | 70 | 68 | 69 | 69 | 71 | 75 | 73 | 75 |
| 蒸留性状(℃) | | | | | | | | |
| 初留点 | 176.0 | 182.0 | 161.5 | 224.0 | 180.0 | 215.0 | 208.0 | 216.0 |
| 10% | 222.5 | 220.5 | 212.5 | 260.0 | 221.5 | 257.0 | 248.0 | 254.0 |
| 50% | 287.5 | 279.0 | 279.0 | 294.0 | 274.5 | 292.0 | 287.0 | 287.0 |
| 90% | 346.0 | 345.0 | 342.5 | 340.0 | 328.5 | 336.0 | 334.0 | 330.0 |
| 終点 | 378.5 | 377.0 | 374.0 | 386.0 | 357.0 | 357.0 | 357.0 | 353.0 |
| 巻き点(℃) | -4 | -3 | -4 | -2 | -2 | 0 | 1 | 1 |
| CPPP(℃) | -5 | -4 | -4 | -3 | -3 | -2 | 0 | -2 |
| 流動点(℃) | -7.5 | -5 | -7.5 | -2.5 | -2.5 | -2.5 | 0 | 0 |
| (n-C ₂₀ +) (wt%) | 2.78 | 3.03 | 2.82 | 3.05 | 4.48 | 3.30 | 3.45 | 3.80 |

【0020】

【表2】

| | 基材油 | | | | | | | | |
|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | I | J | K | L | M | N | O | P | Q |
| 密度(g/cm ³) | 0.8377 | 0.8350 | 0.8369 | 0.8403 | 0.8425 | 0.8139 | 0.8255 | 0.8355 | 0.8348 |
| 引火点(℃) | 70 | 68 | 69 | 69 | 71 | 75 | 73 | 75 | 72 |
| 蒸留性状(℃) | | | | | | | | | |
| 初留点 | 171.0 | 175.0 | 172.0 | 148.5 | 139.0 | 194.5 | 167.0 | 170.0 | 172.5 |
| 10% | 230.5 | 228.5 | 230.0 | 218.0 | 222.0 | 225.5 | 228.0 | 230.0 | 232.5 |
| 50% | 280.0 | 278.5 | 279.5 | 278.0 | 280.0 | 265.5 | 273.0 | 280.0 | 281.5 |
| 90% | 343.0 | 345.5 | 344.0 | 334.0 | 334.5 | 312.0 | 324.0 | 346.0 | 350.0 |
| 終点 | 372.0 | 376.0 | 373.0 | 361.5 | 361.0 | 329.0 | 346.0 | 376.0 | 375.0 |
| 巻き点(℃) | -2 | -2 | -2 | -1 | -1 | -5 | -4 | -1 | 0 |
| CPPP(℃) | -3 | -3 | -3 | -3 | -3 | -6 | -5 | -2 | -2 |
| 流動点(℃) | -5 | -5 | -5 | -5 | -5 | -7.5 | -5 | -2.5 | -2.5 |
| (n-C ₂₀ +) (wt%) | 1.06 | 0.92 | 1.02 | 3.61 | 3.92 | 0.90 | 1.57 | 3.35 | 4.72 |

(2) FI (ろ過器目詰まり性向上剤)

ECA 9911 (エクソン化学(株)製のエチレングリコール) およびPF

※コールエステル系ろ過器目詰まり性向上剤) およびPF

ECA 9911 (エクソン化学(株)製のエチレン酢酸ビニル系

ろ過器目詰まり性向上剤)を使用した。

(3) C F P P の測定方法

J I S K-2288に準拠して測定した。

(4) (n-C₂₀+)の測定方法

ガスクロマト法によって、基材油が含有する個々のノルマルパラフィンの含有量を測定した。炭素数20以上の個々のノルマルパラフィンの含有量の合計量を、(n-C₂₀+)とした。キャピラリーカラム(内径0.25mm×長さ15m、メチルシリコンを膜厚0.1μmで担持)を装着したガスクロマトグラフィー((株)島津製作所製のGC-6AM)を使用して、50~350°Cの昇温条件で測定した。

【0021】(実施例および比較例)表1および表2に示した基材油を使用して、表3および表4に示した燃料油を調製し、それぞれの燃料油について基材油の性状およびC F P P を測定した。その結果を表3および表4に*

*示した。表3には実施例を示し、表4には比較例を示した。

【0022】なお、[B/C]は、次のようにして測定した。ガスクロマト法によって、基材油が含有する個々のノルマルパラフィンの含有量を測定した。最も大きな炭素数のノルマルパラフィンからそれより小さな炭素数のノルマルパラフィンの含有量を合計して、その含有量が、基材油中の全含有量の3.0重量%となる炭素数をnとした。次に、(炭素数がn+5のノルマルパラフィンの含有量) / (炭素数がnのノルマルパラフィンの含有量) 比を計算し、その平均値を[B/C]とした。ガスクロマト法は、(n-C₂₀+)の測定方法と同様にして行った。

【0023】

【表3】

| 実施例 | | | | | | | | | |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 燃料油の組成(%) | | | | | | | | | |
| (a)基材油 A | 99.98 | | | | | | | | |
| (b)基材油 B | | 99.98 | | | | | | | |
| (c)基材油 C | | | 99.98 | | | | | | |
| (d)基材油 D | | | | 99.98 | | | | | |
| (e)基材油 E | | | | | 99.98 | | | | |
| (f)基材油 F | | | | | | 99.98 | | | |
| (g)基材油 G | | | | | | | 99.98 | | |
| (h)基材油 H | | | | | | | | 99.98 | |
| (i)基材油 I | | | | | | | | | 99.98 |
| (j)FIの添加量 | | | | | | | | | |
| -ECA9911 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | - | - | - | - | - |
| -PF240 | - | - | - | - | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| 基材油の性状(ノルマルパラフィン) | | | | | | | | | |
| (a)(n-C ₂₀ +) (wt%) | 2.78 | 3.03 | 2.82 | 3.05 | 1.06 | 0.82 | 1.02 | 3.61 | 3.92 |
| (b)[B/C] | 0.092 | 0.089 | 0.089 | 0.054 | 0.354 | 0.154 | 0.248 | 0.086 | 0.100 |
| CPPP(%) | | | | | | | | | |
| (a)基材油(FI無添加) | -5 | -4 | -4 | -3 | -3 | -3 | -3 | -3 | -3 |
| (b)燃料油(FI添加) | -18 | -19 | -14 | -9 | -12 | -12 | -12 | -11 | -9 |
| (c)CPPPの低下((a)-(b)) | 11 | 9 | 10 | 6 | 9 | 9 | 9 | 8 | 8 |

【0024】

【表4】

| 燃料油の組成(wt%) | 比較値 | | | | | | | |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| (a)基油 E | 99.98 | | | | | | | |
| (b)基材油 F | | 99.98 | | | | | | |
| (c)基材油 G | | | 99.96 | | | | | |
| (d)基材油 H | | | | 100 | | | | |
| (e)基材油 N | | | | | 99.98 | | | |
| (f)基材油 O | | | | | | 99.98 | | |
| (g)基材油 P | | | | | | | 99.98 | |
| (h)基材油 Q | | | | | | | | 99.98 |
| (i)FIの添加量 | | | | | | | | |
| -ECA9911 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | - | - | - | - | - |
| -PF240 | - | - | - | - | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| 基材油の性状(物理的性質) | | | | | | | | |
| (a)(n-C ₂₀) (wt%) | 4.46 | 8.30 | 8.45 | 8.60 | 8.80 | 1.57 | 8.35 | 4.72 |
| (b)[B/C] | 0.027 | 0.035 | 0.434 | 0.045 | 0 | 0 | 0.460 | 0.32 |
| CFPP(C) | | | | | | | | |
| (a)基材油(FI無添加) | -3 | -2 | 0 | -2 | -6 | -5 | -2 | -3 |
| (b)燃料油(FI添加) | -4 | -3 | 0 | -2 | -7 | -6 | -3 | -3 |
| (c)CFPPの低下((a)-(b)) | 1 | 1 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 |

【0025】表3に示す実施例から明らかのように、 $(n-C_{20})$ の特定量を含有し、かつ[B/C]が特定範囲である基材油に、FIを添加したディーゼルエンジン用燃料油は、CFPPは、-9~-16°Cで顕著に低い値であった。また、基材油のCFPPに較べて、6~11°C低い値であった。これに対して、表4に示す比較例から明らかのように、 $(n-C_{20})$ または[B/C]のいずれかまたは両方が、特定の範囲でない基材油に、FIを添加したディーゼルエンジン用燃料油のCFPPと、それぞれの基材油のCFPPとの差は、0または1°Cであって、両者は殆ど同じCFPPであった。また、比較例4に示すように、FIを添加しない燃料油は、その基材油の性状が $(n-C_{20})$ の特定量を含有しかつ

* [B/C]が特定範囲であるものの、CFPPは高い値であった。すなわち、 $(n-C_{20})$ の特定量を含有し、かつ[B/C]が特定範囲である基材油に、FIを添加したディーゼルエンジン用燃料油組成物においてのみ、優れたCFPPを達成することができた。

【0026】

【発明の効果】以上、詳細かつ具体的に説明したように、本発明によれば、 $(n-C_{20})$ を0(0を含まない)~4.00重量%含有し、かつ[B/C]が0.0~0.40である基材油に、FIを添加したディーゼルエンジン用燃料油組成物によって、優れたCFPPを有したディーゼルエンジン用燃料油組成物を提供することができる。

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08183965 A**

(43) Date of publication of application: **16.07.96**

(51) Int. Cl

C10L 1/04

(21) Application number: **06339152**

(71) Applicant: **TONEN CORP**

(22) Date of filing: **29.12.94**

(72) Inventor: **NAITO TSUTOMU**

KAWAGUCHI KOJI

KAWAMURA MASANOBU

(54) GAS OIL COMPOSITION

in the content by weight between (A) the n-paraffins of 21 or more carbon atoms and (B) n-paraffins of 14 or less carbon atoms.

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a gas oil composition which can reduce particulate exhaustion and improve its cold fluidity by using a mixture of cracked light oils which have been regarded as to be intrinsically unsuitable for the diesel light oil and specifying the properties of the light oil with no restriction in the constitution of the base oils.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

CONSTITUTION: This gas oil composition contains cracked light oil fraction, has an average aromatic carbon number of 3.0 or less and the difference (A-B) of 5 or less

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-183965

(43)公開日 平成8年(1996)7月16日

(51) Int.Cl.⁶
C 10 L 1/04

識別記号
6958-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全4頁)

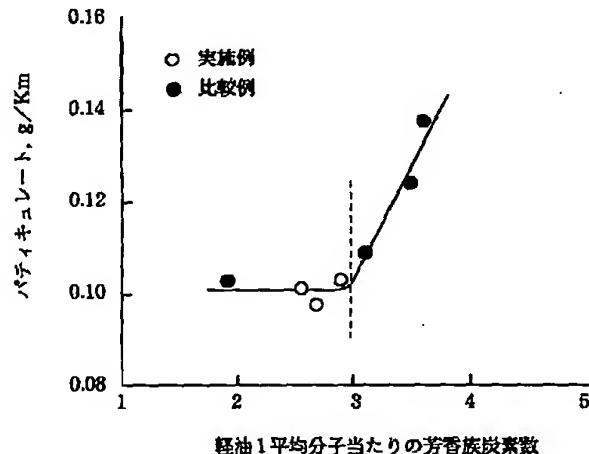
| | | |
|----------|------------------|---|
| (21)出願番号 | 特願平6-339152 | (71)出願人 東燃株式会社 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号 |
| (22)出願日 | 平成6年(1994)12月29日 | (72)発明者 内藤 勉 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内 |
| | | (72)発明者 川口 浩司 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内 |
| | | (72)発明者 川村 正信 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内 |
| | | (74)代理人 弁理士 久保田 耕平 |

(54)【発明の名称】 軽油組成物

(57)【要約】

【目的】 本来ディーゼル軽油に適していないとされる分解軽油を混合基材として使用することを含め、軽油を構成する基材を制約することなく軽油性状を特定化することにより、ディーゼル燃焼時のパティキュレート排出量が少なく、かつ低温流動性に優れた軽油組成物を提供すること。

【構成】 分解軽油留分を含有し、1平均分子当たりの芳香族炭素数が3.0以下であり、かつ炭素数2.1以上のn-パラフィン含有重量(A)と炭素数1.4以下のn-パラフィン含有重量(B)との差(A-B)が5以下である軽油組成物を提供した。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 分解軽油留分を含有し、1平均分子当りの芳香族炭素数が3.0以下であり、かつ炭素数21以上のn-パラフィン含有重量(A)と炭素数14以下のn-パラフィン含有重量(B)との差(A-B)が5以下である軽油組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、軽油組成物に関し、特にディーゼル燃焼時のパティキュレート排出量が少なく、かつ低温流動性に優れたディーゼル軽油に適した軽油組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】一般にディーゼル軽油は、原油の常圧蒸留で得られる直留軽油を水素化精製処理したものが従来用いられてきたが、近年、ディーゼル軽油の需要が増加する傾向にあり、これに対応した増産が求められている。しかし、直留軽油の生産量は、原油の処理量でほぼ決まるため、需要の増加に対応した増産を容易にはできない。

【0003】高沸点留分まで軽油材として、軽油留分の収率を高めることはできるが、このような軽油では、ディーゼルエンジンで燃焼した際、排気ガス中にパティキュレート(粒子状物質)の増加及び低温流動性の悪化等の問題が生じる。

【0004】また、接触分解装置等の分解装置で副生する分解軽油は、量的には豊富にあるが、セタン価が低く、ディーゼルエンジンで燃焼した際、排気ガス中にパティキュレートの濃度が増加する等の問題がある。

【0005】これらの問題については、まだ解決策が見つかっておらず分解軽油の有効利用を含めた対策が望まれている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、本来ディーゼル軽油に適していないとされる分解軽油を混合基材として使用することを含め、軽油を構成する基材を制約することなく軽油性状を特定化することにより、ディーゼル燃焼時のパティキュレート排出量が少なく、かつ低温流動性に優れた軽油組成物を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本願発明者らは、鋭意研究の結果、軽油1平均分子当りの芳香族炭素数を3.0以下にすることによりパティキュレート排出量を従来のディーゼル軽油と同様ないしはそれ以下に減少できることを見出した。また、本願発明者らは、流動点で評価した軽油の低温流動性と軽油性状の関係について検討した結果、軽油中のn-パラフィンの組成が特定の条件を満たす場合には良好な低温流動性が得られることを見出し本発明を完成した。

【0008】すなわち、本発明は、分解軽油留分を含有し、1平均分子当りの芳香族炭素数が3.0以下であり、かつ炭素数21以上のn-パラフィン含有重量(A)と炭素数14以下のn-パラフィン含有重量(B)との差(A-B)が5以下である軽油組成物を提供する。

【0009】以下、本発明を詳細に説明する。

【0010】本発明の軽油組成物においては、1平均分子当りの芳香族炭素数が3.0以下である。下記実施例において実験的に確認されたように(図1)、1平均分子当りの芳香族炭素数が3.0以下の場合には、ディーゼルエンジンの燃料として用いた場合のパティキュレートの排出量が低く抑えられる。なお、図1から明らかなように、3.0という数字は臨界的意義を有する。

【0011】本発明の軽油組成物においては、炭素数21以上のn-パラフィン含有重量(A)と炭素数14以下のn-パラフィン含有重量(B)との差(A-B)(以下、この数字を便宜的に「P値」と呼ぶ)が5以下、好ましくは2以下である。下記実施例において実験的に確認されたように、P値が5以下であれば、ディーゼルエンジン用の軽油組成物として良好に使用できる低温流動性を有する。

【0012】本発明の軽油組成物の硫黄分は0.05重量%以下であることが好ましい。これは、周知の脱硫方法により容易に達成することができる。

【0013】本発明の軽油組成物を構成する基材は、原油の常圧蒸留装置から得られる直留軽油、接触分解装置、熱分解装置、水素化分解装置から得られる分解軽油及びこれらの水素化精製処理油、又は含酸素化合物(例えれば、エーテル類、グリコール類、アルコール類等)を用いることができ、特に制限はない。これらの任意の基材を用いて、1平均分子当りの芳香族炭素数が3.0以下であり、かつP値が5以下である軽油組成物を得ることにより、本発明の目的を達成できる。

【0014】本発明の軽油組成物は、好ましくは上記の基材油を水素化精製処理して硫黄分、窒素分等の不純物を低減することにより製造される。水素化精製は、公知の方法で行うことができる。例えれば、アルミナ・シリカ担体に、コバルト・モリブデンを金属として10~25重量%担持した触媒下、水素圧20~50kg/cm³、反応温度280~350°C、液空間速度0.5~5V/H/V、水素量50~500Nm³/kg(対原料)の条件から選択して水素化精製を行うことができる。この場合、上述のように、水素化処理油の硫黄分は、0.05重量%以下にすることが好ましい。

【0015】以下、実施例の説明に先立ち、下記実施例において採用した各種数値の測定方法を説明する。

【0016】(1) 密度

JIS K-2249の密度試験方法により測定した。

【0017】(2) 流動点

J I S K-2269 流動点試験方法により測定した。

【0018】(3) セタン指数

J I S K-2254 の蒸留試験方法によって測定した 50% 留出温度と J I S K-2249 の密度試験方法によって測定した 15°C の密度から換算して求めた。

【0019】(4) P 値

シリカゲル吸着クロマト法で、富士シリシア化学製クロマトグル #12 を吸着剤として用い、吸着した試料の n-ヘキサン溶出成分を飽和分として分別し、ガスクロマト分析により炭素数分布及び含有量を測定した。この測定結果から、融点の高い炭素数 21 以上の n-パラフィン含有量 (A) と融点の低い炭素数 14 以下の n-パラフィン含有量 (B) の差を P 値とした。

$$P \text{ 値} = A (\text{wt\%}) - B (\text{wt\%})$$

【0020】(5) 芳香族炭素数

シリカゲル吸着クロマト法で、富士シリシア化学製クロマトグル #12 を吸着剤として用い、吸着した試料の n-ヘキサン溶出成分を飽和分、トルエン溶出成分を芳香族分として分別した。この芳香族分について、元素分析値及び分子量から平均分子式を算出し、下記条件で測定した ¹³C-NMR のスペクトルから 1 平均分子当たりの芳香族炭素数を求め、さらに飽和分と芳香族分のモル比から試料全体の 1 平均分子当たりの芳香族炭素数を算出した。

NMR 測定条件：

装置： J O E L GSX-400

観測周波数： 100.5 MHz

表1

| | 直留軽油 A | 分解軽油 B | 分解軽油 C | 分解軽油 D |
|----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 密度、15°C | 0.842 | 0.839 | 0.875 | 0.926 |
| セタン指数 | 58 | 28 | 27 | 33 |
| 芳香族炭素数 ¹⁾ | 2.9 | 4.1 | 5.7 | 6.5 |
| 流動点、°C | -7.5 | -40 | -25 | +5 |

註 1) 1 平均分子当たりの芳香族炭素数

【0024】

* フリップ角：45 度

パルス間隔：12 秒

¹³C デカップリング：逆ゲートデカップリング

温度：30°C

溶媒：重クロロホルム

積算回数：6000 回

【0021】(6) 排出ガス評価試験

排気量 2.0 リットルの IDI 無過給ディーゼルエンジンを用いて、ディーゼル自動車 10・15 モード排出ガス測定の技術基準に準拠してエンジン試験を行い、ダイリューショントンネルに取り付けたパーティキュレート採取装置で排気ガス中のパーティキュレートを捕捉・測定した。

【0022】実施例 1~3、比較例 1~4

表 1 に示す性状を有する基材油の単独又は混合油を原料として、シリカを 5 重量% 含有するアルミナ・シリカ担体に C_{10}O を 5 重量%、 M_{10}O を 20 重量% 担持した触媒下、水素圧 4.5 kg/cm² の一定条件で、原料により、表 2 に示すように反応温度と液空間速度を選択して水素化精製処理を行った。得られた軽油組成物の 1 平均分子当たりの芳香族炭素数、P 値、パーティキュレート排出量及び流動点を測定した。結果を表 2 に示す。また、測定された芳香族炭素数とパーティキュレート排出量との関係を図 1 に、P 値と流動点との関係を図 2 に示す。

【0023】

【表1】

*

【表2】

表 2

| | 基材油 | 混合比 vol | 反応温度 ℃ | 液空間速度 V/H/V | 芳香族 炭素数 ¹⁾ | [P] 値 | P _{H²⁾} g/km | 流動点 ℃ |
|-------|-----|------------|-----------|----------------|--------------------------|-------|-------------------------------------|----------|
| 実施例 1 | A/B | 70/30 | 310 | 1.5 | 2.6 | -3.3 | 0.098 | -17.5 |
| 2 | A/B | 55/45 | 310 | 1.5 | 2.9 | -5.8 | 0.103 | -22.5 |
| 3 | A/C | 85/15 | 310 | 2.0 | 2.5 | +0.7 | 0.101 | -12.5 |
| 比較例 1 | A | 100 | 315 | 1.2 | 1.9 | +5.6 | 0.103 | -5 |
| 2 | A/C | 70/30 | 310 | 1.5 | 3.1 | -0.4 | 0.109 | -15 |
| 3 | A/C | 55/45 | 310 | 1.5 | 3.5 | -3.0 | 0.124 | -20 |
| 4 | A/D | 55/45 | 330 | 1.0 | 3.6 | +9.8 | 0.137 | 0 |

註 1) 1 平均分子当たりの芳香族炭素数

2) パティキュレート

【0025】表2及び図1に示されるように、1平均分子当たりの芳香族炭素数が3.0以下の場合には、パーティキュレート排出量が低く抑えられる。また、表2及び図2に示されるように、P値が5以下の場合にはディーゼルエンジン用軽油組成物にふさわしい低温流動性が得られる。

【0026】

【発明の効果】本発明により、ディーゼルエンジン用軽油として用いた場合の燃焼性（特にパーティキュレート排出量が少ない）及び低温流動性に優れた軽油組成物が*

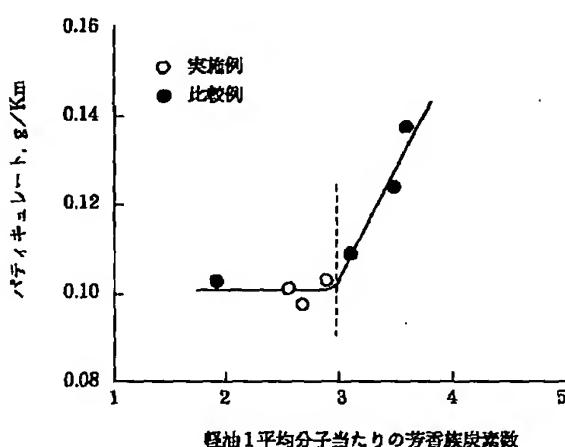
* 提供された。本発明の軽油組成物は、付加価値の低い、豊富な分解軽油を基材として得ることができるので、増加する軽油の需要に対応して軽油の増産が可能となる。

【図面の簡単な説明】

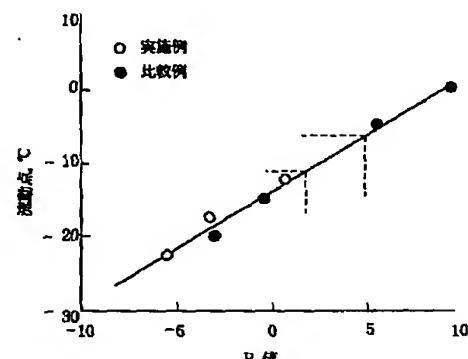
【図1】本発明の実施例と比較例の軽油組成物の1平均分子当たりの芳香族炭素数とパーティキュレート排出量の関係を示す図である。

【図2】本発明の実施例と比較例の軽油組成物のP値と流動点との関係を示す図である。

【図1】



【図2】



(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07173474 A**

(43) Date of publication of application: **11.07.95**

(51) Int. Cl

C10L 1/04

(21) Application number: **05344966**

(71) Applicant: **TONEN CORP**

(22) Date of filing: **20.12.93**

(72) Inventor: **NAITO TSUTOMU
ITO TEI**

**(54) GAS OIL COMPOSITION AND PRODUCTION
THEREOF**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition having a specific aromaticity/density ratio and a specific content of higher n-paraffins and excellent in flammability, low-temp. flowability, etc., by extracting a cracking gas oil having specific properties with a solvent to diminish aromatics.

CONSTITUTION: A cracking gas oil having a content of 21C and higher n-paraffins of 3wt.% or lower, a b.p. of 200-450°C, a 90%-running point of 360°C or lower is extracted with a solvent (a) to reduce the content of aromatics. Thus, the composition which has an aromaticity/density ratio of 0.28 or lower and a content of 21C and higher n-paraffins of 5wt.% or lower is obtained.

Any solvent in which polycyclic aromatics are well soluble selectively may be used as the solvent (a). Examples thereof include Y-butyrolactone and furfural. Thus, a rich cracking gas oil can be used as a feedstock to produce a diesel fuel which is comparable to a straight-run gas oil in flammability and low-temp. flowability.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-173474

(43)公開日 平成7年(1995)7月11日

(51)Int.Cl.⁶
C 10 L 1/04

識別記号
6958-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全4頁)

(21)出願番号 特願平5-344966
(22)出願日 平成5年(1993)12月20日

(71)出願人 390022998
東燃株式会社
東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号
(72)発明者 内藤 勉
埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1
号 東燃株式会社総合研究所内
(72)発明者 伊藤 穎
埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1
号 東燃株式会社総合研究所内
(74)復代理人 弁理士 内山 充 (外1名)

(54)【発明の名称】 軽油組成物及びその製造方法

(57)【要約】

【構成】分解軽油の低芳香族化処理油であって、【芳香族性/密度】が0.28以下であり、かつ炭素数21以上のノルマル・パラフィンの含有量が5重量%以下であることを特徴とする軽油組成物。

【効果】本発明は、分解軽油の【芳香族性/密度】を0.28以下にして、炭素数21以上のノルマル・パラフィンの含有量を5重量%以下にすることにより、燃焼性と低温流動性をある程度任意に制御した軽油組成物を得ることができる。また、付加価値の低い、豊富な分解軽油を原料として、燃焼性、低温流動性に関して、直留軽油に匹敵する品質のディーゼル燃料油を得ることができる。その結果増大する需要に対応して軽油組成物の増産が可能となる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】分解軽油の低芳香族化処理油であって、[芳香族性/密度]が0.28以下であり、かつ炭素数21以上のノルマル・パラフィンの含有量が5重量%以下であることを特徴とする軽油組成物。

【請求項2】炭素数21以上のノルマル・パラフィンの含有量が3重量%以下で、沸点200~450℃で、かつ90%留出温度が360℃以下の分解軽油を溶剤抽出により低芳香族化処理を行い、[芳香族性/密度]が0.28以下であり、かつ炭素数21以上のノルマル・パラフィンの含有量が5重量%以下である組成物を得ることを特徴とする軽油組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は軽油組成物に関し、特に分解軽油から製造した燃焼性及び低温流動性に優れたディーゼル燃料に適した軽油組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】一般にディーゼル燃料油は、原油の常圧蒸留において留出する沸点250~400℃の軽油留分が使用されている。ディーゼル燃料油の性能評価においては、排ガス組成物等で評価する燃焼性(排ガス濃度)及び低温流動性が実用上特に重要な性能である。一般に、セタン指数は、ディーゼル燃料油の着火性を表す指標として用いられているが、セタン指数が大きいほど排ガスは清浄になる傾向があるが、ディーゼル燃料油の着火性の点からは、セタン指数は少なくとも45以上、好ましくは50以上が要求されている。原油の常圧蒸留装置から得られる直留軽油は、燃料油の着火性の指標となるセタン指数が50以上であるのに対し、流動接触分解(FCC)に代表される分解軽油のセタン指数は、20~35程度と低いため、このような軽油をディーゼルエンジンで燃焼すると未燃焼炭化水素、一酸化炭素、パティキュレート(粒子状物質)、スモーク(煤、黒煙)等が排ガス中に増加する等の問題がある。従って、このような分解軽油は、ディーゼル燃料として直接単独で使用することができない。そこで、燃料油としての品質をあまり損なわない範囲で、分解軽油を直留軽油に混合して利用することが検討されているにとどまっているのが現状である。一方、直留軽油の生産量は、原油の処理量でほぼ決まるため、需要の増加に対応した増産は困難であるから、ディーゼル燃料油の不足に対応するためには、直留軽油に代わり得る分解軽油組成物の有効利用が望まれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、本来単独でディーゼル燃料油に適さない分解軽油を原料として、品質上直留軽油に劣らない燃焼性と低温流動性を有するディーゼル燃料油に適した分解軽油組成物を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、分解軽油のセタン指数が低い理由は、芳香族分を主成分とする組成が原因である点に着目し、低芳香族化処理の程度(芳香族分の比率を小さくし、飽和分の比率を大きくする程度)と燃焼性(排ガス濃度)の指標となるセタン指数の関係及び流動点で評価する低温流動性との関係について研究した結果、低芳香族化処理油の[芳香族性/密度]がセタン指数と良い相関性があり、[芳香族性/密度]

10 を一定値以下にすると、分解軽油から製造した軽油組成物のセタン指数が向上し、ディーゼル燃料油に適したセタン指数の目標を達成できることを見出し、さらにノルマル・パラフィンの含有量及び炭素数分布と低温流動性の関係から、炭素数21以上のノルマル・パラフィンの含有量を一定値以下にすると、ディーゼル燃料油に適した低温流動性の目標を達成できることを見出して本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、分解軽油の低芳香族化処理油であって、[芳香族性/密度]が0.28以下であり、かつ炭素数21以上のノルマル・パラフィンの含有量が5重量%以下であることを特徴とする軽油組成物並びに該軽油組成物の効率的な製造方法として、炭素数21以上のノルマル・パラフィンの含有量が3重量%以下で、沸点200~450℃で、かつ90%留出温度が360℃以下の分解軽油を溶剤抽出により低芳香族化処理を行い、[芳香族性/密度]が0.28以下であり、かつ炭素数21以上のノルマル・パラフィンの含有量が5重量%以下である組成物を得ることを特徴とする軽油組成物の製造方法を提供する。本発明分解軽油組成物の[芳香族性/密度]は、0.28以下、好ましくは、0.23以下である。本発明分解軽油組成物の[芳香族性/密度]が0.28を超えるとセタン指数45以下となる。さらに、本発明の好ましい態様として低芳香族化処理油の[芳香族性/密度]が0.23以下では、セタン指数50以上を達成することができる。また、[芳香族性/密度]が0.28以下の低芳香族化処理油の炭素数21以上のノルマル・パラフィンの含有量が5重量%を超えると、低温流動性が悪くなる。

【0005】本発明における[芳香族性]は、加藤らの測定計算方法[燃料協会誌55巻、第244ページ(1976)]によって求めた。ここでいう[芳香族性]は、炭素と水素の含有率分析と赤外線吸収法とから測定した芳香族構造の炭素原子の全芳香族に対する比率を表す。故に、縮合多環芳香族が多いほど「芳香族性」は大きくなり、同様にナフテン環の数が少ないほど、又パラフィン側鎖の数が少ないほど、しかも側鎖が短いほど「芳香族性」は大きくなる。従って、「芳香族性」が小さくなることは、低芳香族化が進むことを意味する。[芳香族性/密度]における密度は、試料間の沸点範囲などによる分子構造のセタン指数に対する補正項として用いた。

50 なお、本発明における密度は、JIS K-2249の密

度試験方法で求めた。本発明におけるセタン指数は、JIS K-2254の蒸留試験方法の50%留出温度と密度から換算式で求めた。また、本発明でいうノルマル・パラフィン含有量は、シリカゲル吸着クロマト法により求めた。すなわち、ダヴィソン製シリカゲル#12を吸着剤として用い、吸着した試料のノルマル・ヘキサンで溶出した成分を飽和分として分別し、ガスクロマト分析により炭素数分布及び含有量を測定し、試料に対する重量%とした。また、本発明でいう低温流動性は流動点で代表させ、JIS K-2269の流動点試験方法で求めた。本発明軽油組成物は、原料を分解軽油とする限り如何なる方法によって製造してもよいが、例えば、流動接触分解軽油を原料として、溶剤抽出により芳香族分を除去する低芳香族化処理により製造することができる。本発明軽油組成物に用いる原料の分解軽油は、流動接触分解軽油、熱分解軽油等特に制限はなく、200～450°C程度の沸点範囲で、90%留出温度が360°C以下、好ましくは270～320°Cのものを使用することができる。さらに、本発明軽油組成物の原料としては、炭素数21以上のノルマル・パラフィンの含有量が3重量%以下、好ましくは2重量%以下の分解軽油を使用することができる。本発明軽油組成物の原料分解軽油の90%蒸留温度が270°C以下の軽質の軽油では、炭素数の大きいノルマル・パラフィンの比率が小さくなり、低温流動性のよい低芳香族処理油を得やすいが、燃焼性の良好な値まで【芳香族性/密度】を下げるためには、芳香族の除去の割合が大きくなるため、低芳香族化処理後の軽油組成物の収率が低くなるので実用上好ましくない。

【0006】本発明軽油組成物の原料分解軽油の90%蒸留温度が360°C以上の重質の軽油では、【芳香族性/密度】を下げるための芳香族の除去の割合が小さくすむため、低芳香族化処理後の軽油組成物の収率は高くなるが、反面軽油組成物の低温流動性が悪化し好ましくない。また、本発明軽油組成物の製造方法として溶剤抽出による低芳香族化処理では、原料分解軽油中の芳香族分が選択的に除去されるため、低芳香族化油のノルマル・パラフィンの含有量が増加する結果、原料分解軽油中の炭素数21以上のノルマル・パラフィンの含有量が3重量%以上の場合、低芳香族化処理油の炭素数21以上のノルマル・パラフィンの含有量が5重量%以上となり、低温流動性の悪化をきたす。このため原料分解軽油としては炭素数21以上のノルマル・パラフィンの含有量は3重量%以下、さらに好ましくは2重量%以下のものを使用する。従って、本発明軽油組成物の原料の分解軽油は、必要に応じ低芳香族化処理前に、予め沸点範囲及びノルマル・パラフィン含有量が規定の範囲になるように蒸留等により調製したものを使用することができる。本発明軽油組成物の低芳香族化処理法は、溶剤抽出による低芳香族化処理を使用するのが効率の点で望ましいが、これに限定するものではなく、低芳香族化処理が

できるものであれば特に制限はなく、溶剤抽出以外の吸着分離、膜分離、水素化処理等で行うこともできる。あるいは、溶剤抽出も含めてこれらの低芳香族化処理方法の2以上を組み合わせて行うこともできる。本発明軽油組成物の溶剤抽出に用いる溶剤としては、多環芳香族に対し選択性と溶解度の大きい溶剤であればよく、例えば、γ-ブチロラクトン、フルフラール、ジメチルスルファミド、スルフォラン等種々の公知の溶剤を使用することができ、各溶剤に常用されている公知の抽出条件、10 例えば、溶剤配合割合、抽出温度で芳香族を分離除去することができる。例えば、流動接触分解軽油をγ-ブチロラクトンを溶剤として、低芳香族化処理油を調製する場合、分解軽油1重量部に対し0.5以上、好ましくは1.0～5.0重量部のγ-ブチロラクトンを混合し、常温或は加温下で、常圧或は加圧下で行うことができる。本発明軽油組成物を上記製造方法で製造するときは、低芳香族化処理条件と原料分解軽油のノルマル・パラフィン含有量と炭素数分布を制御することにより、ある程度任意に軽油組成物のセタン指数と低温流動性のバランス20 を制御した軽油組成物の製造ができるという特徴がある。

【0007】

【実施例】

実施例1

第1表に性状を示した重質接触分解軽油A 20kgを釜容量30Lの蒸留装置に張り込み、減圧下で常圧換算温度320°Cまで蒸留を行い、第1表の性状の分解軽油留分Bを得た。この分解軽油留分B 1重量部に対し抽出溶剤としてγ-ブチロラクトン2重量部をバッチ式抽出装置30 に採取し、室温で30分間芳香族分を抽出後、静置して抽出相と抽出残相の2層に分離した。下層の抽出相(高芳香族油相)を下部より分離除去し、上層の抽出残油(低芳香族油相)を得た。この抽出残油中に微量に残存する溶剤を除去して低芳香族化油Eを50.1重量%の収率で得た。第2表に性状を示すように、低芳香族化油Eは、セタン指数、低温流動性共に良好であった。

実施例2

第1表に性状を示した軽質接触分解軽油C 1重量部に対し抽出溶剤としてγ-ブチロラクトン4重量部をバッチ40 式抽出装置に採取し、実施例1と同じ条件で溶剤抽出を行い、低芳香族化油Fを43.0重量%の収率で得た。

第2表に性状を示すように、低芳香族化油Fは、高セタン指数であり、特に、低温流動性が良好であった。

実施例3

第1表に性状を示した接触分解軽油D 1重量部に対し抽出溶剤としてγ-ブチロラクトン2重量部をバッチ式抽出装置に採取し、実施例1と同じ条件で溶剤抽出を行い、低芳香族化油Gを49.5重量%の収率で得た。低芳香族化油Gの性状を第2表に示した。

実施例1の重質接触分解軽油A 1重量部に対し抽出溶剤としてγ-ブチロラクトン2重量部をバッチ式抽出装置に採取し、実施例1と同じ条件で溶剤抽出を行い、低芳香族化油Hを55.0重量%の收率で得た。第2表に性状を示すように、低芳香族化油Hは、高セタン指数であるが、低温流動性が不良であった。

比較例2

実施例2の軽質接触分解軽油C 1重量部に対し抽出溶剤 *

第1表

| 原料分解軽油 (No.) | A | B | C | D |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 密度 (15°C) | 0.926 | 0.906 | 0.882 | 0.910 |
| 〔芳香族性/密度〕 | 0.39 | 0.41 | 0.43 | 0.43 |
| ローパラフィン(wt%) ¹¹⁾ | 6.6 | 0.5 | 0.3 | 2.6 |
| セタン指数 | 33 | 30 | 27 | 29 |
| 流動点 (°C) | +7.5 | -17.5 | -35 | -12.5 |
| 90%留出温度 (°C) | 369 | 298 | 280 | 313 |

【0009】

【表2】

第2表

| | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 比較例1 | 比較例2 |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 低芳香族化油 | E | F | G | H | I |
| 密度 (15°C) | 0.843 | 0.818 | 0.837 | 0.853 | 0.848 |
| 〔芳香族性/密度〕 | 0.19 | 0.18 | 0.26 | 0.16 | 0.31 |
| ローパラフィン(wt%) ¹¹⁾ | 1.0 | 0.9 | 4.4 | 12.4 | 0.7 |
| セタン指数 | 55 | 53 | 51 | 60 | 40 |
| 流動点 (°C) | -12.5 | -25 | -7.5 | +15 | -32.5 |

【0010】注1) 炭素数21以上のノルマル・パラフ

イン

【0011】

【発明の効果】本発明は、分解軽油の〔芳香族性/密度〕を0.28以下にして、炭素数21以上のノルマル・パラフィンの含有量を5重量%以下にすることによ

※り、燃焼性と低温流動性をある程度任意に制御した軽油組成物を得ることができる。また、付加価値の低い、豊富な分解軽油を原料として、燃焼性、低温流動性に関して、直留軽油に匹敵する品質のディーゼル燃料油を得ることができる。その結果増大する需要に対応して軽油組成物の増産が可能となる。

※